UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY
OCT 27 '52

ÖSTERREICHISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE

MONATSHEFTE FÜR CHEMIE

UND VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN VON
L. EBERT G. F. HÜTTIG F. WESSELY

SCHRIFTLEITUNG
F. GALINOVSKY

83. BAND, 4. HEFT
MIT 48 TEXTABBILDUNGEN
(AUSGEGEBEN AM 15. AUGUST 1952)

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1952

Mh. Chem.

Die Österreichische Akademie der Wissenschaften
Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse
Sitzungstage: 16. u. 30. X., 13. u. 27. XI., 11. XII. 1952

Monatshefte für Chemie

1. Die Zeitschrift erscheint in einzelnen Heften, am 15. jeden Monats gerader Zahl; die während eines Jahres erschienenen Hefte bilden einen Band. Der Preis eines Heftes richtet sich nach Umfang und Herstellungskosten. Für das Ausland gelten Auslandspreise.

2. Als Beiträge kommen nur Originalarbeiten bis zu höchstens 20 Druckseiten in Betracht. Jeder Arbeit soll eine kurze Zusammenfassung (bis zu 10 Zeilen) beigefügt sein. Das Institut, aus dem die Arbeit stammt, oder die Adresse des Verfassers muß genannt sein. Polemische Arbeiten werden nur aufgenommen, insoweit sie tatsächliche Richtigstellungen enthalten.

3. Der Text soll so kurz als nur möglich gefaßt sein; Figuren, Tabellen sind auf das Äußerste zu beschränken, chemische und mathematische Formeln sind möglichst raum- und zeilensparend zu gestalten. Den Titel bitten wir von vorneherein in der in den Mh. üblichen Form, Zitate nach dem Muster: Mh. Chem. **80**, 233 (1949) zu schreiben. Zweckmäßige Verwendung von Kleindruck, besonders für experimentelle Teile, gute Textierung von Figuren und Tabellen hilft Raum sparen.

4. Alle Manuskripte sind an den Schriftleiter Prof. Dr. *F. Galinovsky*, Wien IX, Währingerstraße 38 (A 11-5-14 und A 11-5-15) zu senden, der den Tag des Posteinganges bestätigt. Die Herausgeber prüfen die Einsendungen und entscheiden über die Aufnahme. Die Drucklegung erfolgt in der Reihenfolge des Einlaufs, insoweit die Korrekturen pünktlich erledigt werden (s. Ziff. 7).

5. Kurze Mitteilungen (bis zu 3 Druckseiten), die als solche zu bezeichnen sind, werden, sofern ihr Inhalt ein besonders rasches Erscheinen rechtfertigt, außerhalb der normalen Reihenfolge in das jeweils nächste Heft aufgenommen. Für Prüfung und Aufnahme gilt sonst Ziff. 4.

6. Mit der Annahme des Manuskriptes geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag über, und zwar bis zum 31. Dezember des Jahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Daher können nur Arbeiten aufgenommen werden, die vorher an keiner Stelle veröffentlicht wurden und die sich der Verfasser verpflichtet, auch später nirgends anders zu veröffentlichen.

7. Die Verfasser erhalten eine Fahnenkorrektur; mit dieser ist das Manuskript an den Verlag zurückzusenden. Unpünktlichkeit einzelner Autoren in der Erledigung von Korrekturen darf die regelmäßige Ausgabe der Hefte nicht stören; verspätet einlaufende Korrekturen können daher die Einreihung der Arbeit in das nächste Heft zur Folge haben. Korrekturen, die von nachträglichen Änderungen des Manuskripttextes herrühren und 10% der Satzkosten überschreiten, werden dem Autor in Rechnung gestellt. Revisionen werden grundsätzlich nicht geliefert.

8. Die Verfasser erhalten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Bis zur Gesamtzahl von 125 werden Sonderdrucke nur dann geliefert, wenn sie beim Verlag bei der Rücksendung der Fahnen bestellt wurden; die Kosten hiefür sind dort im eigenen Interesse vorher zu erfragen.

9. Zur raschen Veröffentlichung ihrer Arbeiten können die Autoren durch möglichst knappe Fassung der Texte selbst am wirkungsvollsten beitragen.

Die Herausgeber und die Schriftleitung behalten sich ausschließlich das Recht vor, die von ihnen für nötig erachteten Kürzungen und Änderungen in den Texten vorzunehmen, sowie gegebenenfalls die Zusammenfassung mehrerer kürzerer Mitteilungen verwandten Inhalts zur Ersparung von Raum vorzuschlagen.

Herausgeber, Schriftleitung und Verlag

Inhaltsverzeichnis

83. Band / 4. Heft

Seite

Abel, E. Über Polymerisation durch Wasserstoffsuperoxyd. II 841

Schlögl, K., F. Wessely und **G. Korger.** Synthetische Polypeptide. Derivate des Poly-DL-Phenylalanins 845

Lock, G. Über 1-Äthyl- und 1,4-Diäthyl-naphthalin 865

Klamann, D., G. Hofbauer und **F. Drahowzal.** Zur Kenntnis der Sulfosäureester. VII 870

Wirth, H. und **A. Klemenc.** Die Wärmeleitfähigkeit von Gasen bei niederen Drücken 879

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Über Polymerisation durch Wasserstoffsuperoxyd. II[1].

Von

E. Abel, k. M. d. Österr. Akad. d. Wiss., London.

(Eingelangt am 1. April 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1952.)

Eine kürzlich erschienene interessante Arbeit von *A. Katchalsky* und *G. Blauer*[2] behandelt den nicht allzu häufigen Fall der Polymerisierbarkeit in homogenem, wäßrigem, zusatzfreiem System mit Wasserstoffsuperoxyd als polymerisierendes Agens[3]. Den Mechanismus des ersten Schrittes dieser Polymerisation sehen die Autoren in Entsendung von dem H_2O_2 entstammenden OH-Radikalen, die dann weiterhin in prinzipiell bekannter Weise die Polymerisation von Methacrylsäure herbeiführen. So richtig sich diese Annahme in vorliegendem Falle erwiesen hat[4], so scheint es mir dennoch nicht überflüssig, die Voraussetzungen zu diskutieren, die ihr zugrunde liegen. Da Superoxyde in Gegenwart von Wasser wohl über hydrolytisch gebildetes H_2O_2 reagieren, so dürfte der im folgenden entwickelte Mechanismus auch für deren Wirkungsweise Gültigkeit haben.

Die Einschränkung, der die genannte Annahme unterworfen ist, ist

[1] Als (I) gelte meine Publikation „Zur Kinetik der Polymerisation durch Wasserstoffsuperoxyd", Mh. Chem. **80**, 186 (1949).

[2] „Kinetics of methacrylic acid polymerization in aqueous solution", Trans. Faraday Soc. **47**, 1360 (1951).

[3] Die Autoren bezeichnen, einer vielgebrauchten Redewendung folgend, die polymerisierende Molgattung — H_2O_2 — als „Katalysator", doch scheint mir diese Ausdrucksweise keine glückliche. Der Polymerisator ist Komponente einer dem gesamten Polymerisationsvorgang dauernd vorausgehenden — polymerisierenden — Reaktion, deren Besonderheit allein die ist, daß zwischen ihr und der die Polymerisation umfassenden Folgereaktion das Verhältnis der Ausmaße der stöchiometrischen Umsetzungen ein ganz außerordentlich geringfügiges ist. Das bruttogemäße Bild der „Beschleunigung" oder „Ingangsetzung" der Polymerisation sollte meines Erachtens nicht verleiten, im Polymerisator einen „Katalysator" oder „Initiator" zu erblicken.

[4] Mit der Auffassung, daß die OH-Radikale einer begleitenden Oxydationsreaktion zwischen H_2O_2 und Methacrylsäure entstammen, wäre die gefundene Kinetik nicht verträglich; siehe auch Anm. 7.

wesentlich die, daß OH-Radikale nicht einfach von H_2O_2 entsendet werden können, ohne ihrerseits unter Rückbildung von H_2O_2 zu reagieren, daß mit anderen Worten in dem H_2O_2-OH-System, im Gegensatz zu einem $H_2O_2 + X \rightarrow$ OH-System, ein *Gleichgewichtssystem*

$$H_2O_2 \rightleftharpoons 2\,OH$$

vorliegt. Sind diese *beiden* OH-Quellen gemeinsam wirksam, H_2O_2 einerseits als Komponente obiger Dissoziationsreaktion, anderseits in Partnerschaft mit einem Reduktans X als Komponente einer Reaktion, deren OH-Lieferung mit der Geschwindigkeit

$$\varphi = k_2\,(H_2O_2)\,(X)$$

erfolgt, so führt diese Doppelfunktion zu folgendem *Polymerisationsmechanismus*; M sei das zu polymerisierende Monomer:

$\overline{k_1}$ [5];	$H_2O_2 \rightleftharpoons$ [6] $2\,OH$;	k_1'
k_2;	$H_2O_2 + X \rightarrow X^+ + \overline{OH} + OH$	
k_3;	$OH + X$ [7] $\rightarrow X^+ + \overline{OH}$	
k_0 [8];	$OH + M \rightarrow MOH$	
	— — — — — — — — — — — — — —	
k_p [8];	$M_x\,OH + M \rightarrow M_{p+1}\,OH$	
[9]	— — — — — — — — — — — — — —	
k_t [8]	$M_p\,OH + M_q\,OH \rightarrow M_{p+q}\,(OH)_2$	

Unter der Voraussetzung der in (I)[10] dargelegten Annahmen für die Geschwindigkeitskoeffizienten k_p und k_t, die zu dem Ansatz

$$2\,\Sigma\,(k_t)_{p,q}\,(M_p\,OH)\,(M_q\,OH) =$$

---

[5] Die k's sind die bezüglichen Geschwindigkeitskoeffizienten, ausgedrückt als Zahl der angeschriebenen „Reaktionslinien" pro Zeiteinheit.

[6] Die gegenüber oben abgeänderten Pfeilzeichen versinnbildlichen die Abweichung von der thermodynamischen Gleichgewichtslage während der Reaktionszeit.

[7] X mag unter Umständen auch mit M identisch sein; auch Parallellauf der Oxydation von X *und* M könnte in Betracht gezogen werden.

[8] Die in (I) gewählte Bezeichnungsweise wird hier der nun gebräuchlicheren angepaßt: $\varkappa_0$ ist ersetzt durch k_0, $\varkappa_p$ durch k_p (propagation), $\mu_{p,q}$ durch k_t (termination).

[9] Der in (I) diskutierte, gleichfalls Kette endende Parallelweg („λ-Weg") $M_pOH + OH \rightarrow M_p(OH)_2$ wird hier nicht mit aufgenommen; er führt, wie in (I) auseinandergesetzt, zu einer Polymerisationsgeschwindigkeit, die — unter gewissen Vereinfachungen — von Art und Ergiebigkeit der OH-Quelle in weitem Umfange unabhängig ist.

[10] L. c. S. 194/195.

$$k_t \{\Sigma (M_p OH)^2 + 2 \Sigma (M_p OH)(M_q OH)\} =$$
$$k_t [\Sigma (M_p OH)]^2$$

führen, ergibt sich nach allseits erreichter Stationarität auf Grund des entwickelten Mechanismus die nachstehende *Polymerisationskinetik.*

Stationarität der OH-Konzentration ($(OH)_{st} = \eta$) erfordert

$$(H_2O_2)\{k_1^{11} + k_2 (X)\} = k_1' \eta^2 + \eta \{k_0 (M) + k_3 (X)\},$$

ferner gilt, gemäß obigem Zusammenhange,

$$\Sigma (M_p OH) = \sqrt{\frac{k_0}{k_t}} (M) \eta,$$

so daß für die zeitliche Abnahme der Konzentration (M) des Monomers folgt:

$$-\frac{d (M)^{12}}{dt} = k_p (M) \Sigma (M_p OH) = k_p \sqrt{\frac{k_0}{k_t}} (M)^{3/2} \eta^{1/2}.$$

$$\eta = \frac{k_0 (M) + k_3 (X)}{2 k_1'} \{\sqrt{R + 1} - 1\}$$

$$R = \frac{4 k_1' (H_2O_2)\{k_1 + k_2 (X)\}}{\{k_0 (M) + k_3 (X)\}^2}.$$

Die sonach sehr komplizierte Beziehung

$$-\frac{d (M)}{dt} = k_p \sqrt{\frac{k_0}{2 k_t k_1'}} (M)^{3/2} \sqrt{\{k_0 (M) + k_3 (X)\}\{\sqrt{R + 1} - 1\}}$$

vereinfacht sich in *Extremlagen*, nämlich sofern

$$R \gg 1 \quad \text{oder} \quad R \ll 1.$$

Im ersteren Falle wird

$$-\frac{d (M)}{dt} \doteq k_p \sqrt{\frac{k_0}{k_t k_1'^{1/2}}} (M)^{3/2} \sqrt[4]{(H_2O_2)\{k_1 + k_2 (X)\}},$$

im letzteren Falle

$$-\frac{d (M)}{dt} \doteq k_p \sqrt{\frac{k_0}{k_t}} (M)^{3/2} \sqrt{\frac{(H_2O_2)\{k_1 + k_2 (X)\}}{k_0 (M) + k_3 (X)}},$$

bzw. sofern der $k_3 (X)$-Term vernachlässigbar ist[13],

$$\doteq \frac{k_p}{\sqrt{k_t}} (M) \sqrt{(H_2O_2)\{k_1 + k_2 (X)\}}.$$

Gemäß der Struktur von R wird es diese *letztere* Extremlage sein,

[11] $k_1 = 2 \overline{k_1}$.

[12] Unter Vernachlässigung des in seinem relativen Ausmaße verschwindenden Term $k_0 (M)(OH)$.

[13] Also lediglich auf die k_2-Reaktion, nicht aber auf die Bruttoreaktion $H_2O_2 + 2 X \rightarrow 2 X^+ + 2 OH^-$ Rücksicht zu nehmen ist.

die vielfach angetroffen werden dürfte, und diese ist es auch, zu der die Untersuchung von *Katchalsky* und *Blauer* geführt hat: in Abwesenheit eines X ($k_2 = 0$) und bei praktischer Konstanz von (H_2O_2) $(= (H_2O_2)_0)$ ergab sich

$$-\frac{d(M)}{dt} = \text{prop. } (M)\sqrt{(H_2O_2)_0}.^{14}$$

Wiewohl die wichtige Arbeit von *Katchalsky* und *Blauer* das hier diskutierte Nebeneinander beider OH-Quellen im Falle der Anwesenheit eines H_2O_2-Reduktans X prinzipiell erwarten läßt, konnte ich in der Literatur keinen Fall finden, in welchem sich dieses Doppel der H_2O_2-Funktionen quantitativ nachweisen ließ[15]. Im allgemeinen ist eben offenbar $k_2\,(X) \gg \bar{k}_1$, und der kleine Betrag von $\bar{k}_1$[16] im Falle der Polymerisation der Methacrylsäure durch H_2O_2 scheint dies in der Tat nahezulegen[17]. Immerhin ist zu beachten, daß bei fortschreitender Polymerisation der zweite Term des unter dem Wurzelzeichen stehenden Klammerausdrucks abnimmt, während der erste konstant bleibt, so daß die Chancen für die Merklichkeit der reinen H_2O_2-Polymerisation mit Reaktionsfortschritt zunehmen.

Zusammenfassung.

Mechanismus und Kinetik der Polymerisation durch Wasserstoffsuperoxyd auf dem Parallelwege seiner Dissoziation zu OH-Radikalen wird entwickelt.

---

[14] Von Details, wie der elektrolytischen Dissoziation des Mono- und Polymers oder der reinen thermischen Polymerisation der Methacrylsäure sei bei diesen bloß die allgemeinen Reaktionslinien kennzeichnenden Bemerkungen abgesehen.

[15] Der diesbezügliche Zusammenhang wäre unter den Versuchsverhältnissen, wie solche in den in Anm. 17 genannten Untersuchungen gewählt wurden $(a = (H_2O_2)_{t=0} = (X)_{t=0})$:

$$\ln\frac{(M_0)}{(M)} = \frac{k_p}{\sqrt{k_t k_2}}\left\{2\sqrt{\frac{k_1 + k_2 a}{k_2 a}}\left(\sqrt{\frac{k_1 + k_2 a\,(1 + k_1 t)}{k_1 + k_2 a}} - 1\right) - \right.$$
$$\left. - \ln\frac{\{\sqrt{k_1 + k_2 a\,(1 + k_1 t)} + \sqrt{k_2 a}\}\{\sqrt{k_1 + k_2 a} - \sqrt{k_2 a}\}}{\{\sqrt{k_1 + k_2 a\,(1 + k_1 t)} - \sqrt{k_2 a}\}\{\sqrt{k_1 + k_2 a} + \sqrt{k_2 a}\}}\right\}.$$

[16] Von den Autoren mit K bezeichnet; in der Größenordnung 10^{-4} (Sec.$^{-1}$; 75° C).

[17] So vermag denn auch in den wohlbekannten Untersuchungen von *J. H. Baxendale, M. G. Evans* und *L. K. Kilham* und von *J. H. Baxendale, S. Bywater* und *M. G. Evans* [Trans. Faraday Soc. **42**, 668, 675 (1946)] über die Polymerisation der der Methacrylsäure chemisch nahestehenden Verbindung Methylmethacrylat der Einfluß des $\bar{k}_1$-Terms nicht hervorzutreten.

Synthetische Polypeptide. Derivate des Poly-DL-Phenylalanins.

IV. Mitteilung über Peptide[1].

Von

K. Schlögl, F. Wessely und G. Korger.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 21. April 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Mai 1952.)

Von den zahlreichen, bisher beschriebenen synthetischen Polypeptiden[2] scheint solchen mit funktionellen Gruppen besonderes Interesse zuzukommen. Wie *M. A. Stahmann* und Mitarbeiter[3] vor kurzem zeigen konnten, besitzen Poly-Lysine die Fähigkeit, die Vermehrung von Tabakmosaikvirus zu hemmen, was auf eine Kombination des sauren Virus-Nucleoproteins mit den zahlreichen Aminogruppen des Poly-Lysins zurückzuführen sein dürfte.

Diese interessante Beobachtung hat uns — wie schon in der vorigen Mitteilung angedeutet[1] — veranlaßt, Polypeptide von α,ω-Diaminomonocarbonsäuren darzustellen, deren biologische Aktivität im oben erwähnten Sinn untersucht werden soll.

Zur Darstellung von Polypeptiden mit vielen freien Aminogruppen schienen Derivate des Phenylalanins geeignet, da es 1. leicht möglich sein mußte, von geeigneten substituierten Poly-Phenylalaninen zu Poly-Aminopeptiden (wie Polypeptide mit zahlreichen Aminogruppen in Hinkunft kurz genannt werden sollen) zu gelangen, 2. das p-Aminophenylalanin bereits als solches biologisch aktiv im Sinne einer Wachstums-

---

[1] III. Mitteilung: *F. Wessely, K. Schlögl* und *G. Korger*, Mh. Chem. **83**, 678 (1952).

[2] *E. Katchalski*, Adv. Prot. Chem. **6**, 123 (1951).

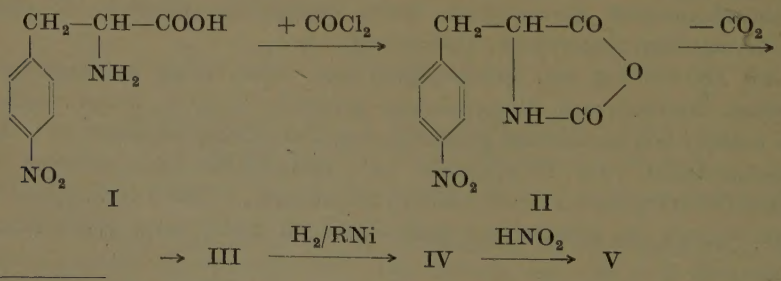
[3] *M. A. Stahmann, L. H. Graf, E. L. Patterson, J. C. Walker* und *D. W. Watson*, J. biol. Chemistry **189**, 45 (1951). — *W. C. Burger* und *M. A. Stahmann*, ebenda **193**, 12 (1951).

hemmung von E. coli noch in einer Konzentration von 0,5 γ/ml erkannt wurde[4] und wir 3. bereits gewisse Erfahrungen bei der Darstellung von Phenylalanin-peptiden besaßen[5].

Im Zuge dieser Arbeiten wurden Versuche zur Darstellung des Poly-DL-p-Nitrophenylalanins III, des Poly-DL-p-Aminophenylalanins IV und des Poly-DL-Tyrosins V angestellt. Hierüber soll im folgenden berichtet werden.

Synthetische Polypeptide werden heute ausschließlich durch Polymerisation der α-Amino-N-carbonsäureanhydride dargestellt[2]. Da diese Anhydride aber vor allem mit Aminen und Alkoholen lebhaft reagieren, ist es zur Darstellung von Poly-Aminopeptiden notwendig, die nicht α-ständige Aminogruppe vor Darstellung des Anhydrides mit einer solchen Gruppe zu substituieren, die eine Reaktion mit dem Anhydrid verhindert, sich aber aus dem Polypeptid leicht wieder entfernen läßt. Dazu wurde bisher bei der Darstellung des Poly-Lysins[6] und des Poly-Ornithins[7] — den beiden einzigen bisher beschriebenen Poly-Aminopeptiden — die Cbzo-Gruppe verwendet, die aus den Poly-N-Cbzo-aminopeptiden mit Phosphoniumjodid und Wasserstoff reduktiv eliminiert wird.

Wir wählten den zweiten prinzipiell möglichen Weg, der bisher noch nicht beschritten worden war, nämlich eine gegenüber dem N-Carbonsäureanhydrid reaktionsträge Gruppe nach erfolgter Polymerisation erst im Polypeptid in die Aminogruppe überzuführen. Eine solche Gruppe lag in der Nitrogruppe vor. Es wurde also das Poly-p-Nitrophenylalanin III dargestellt, das dann zur Polyaminoverbindung IV reduziert werden konnte. Diazotieren dieses Produktes und anschließendes Verkochen führte zu einem Poly-DL-Tyrosin V, dessen Einheitlichkeit allerdings sehr fraglich ist, da wir bei seiner Hydrolyse nur 70% Tyrosin auffinden konnten. Nachstehendes Formelschema möge die Zusammenhänge verdeutlichen:

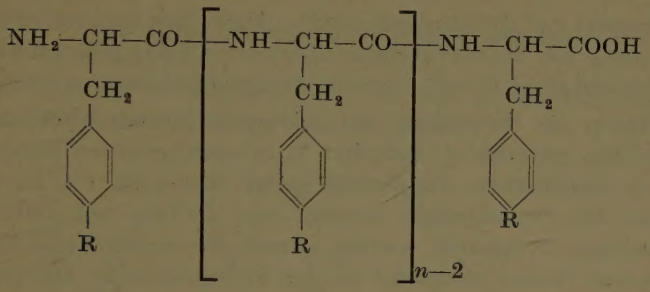


[4] *J. H. Burckhalter* und *V. C. Stephens*, J. Amer. chem. Soc. **73**, 56 (1951).

[5] *F. Wessely, K. Schlögl* und *G. Korger*, Mh. Chem. **82**, 671 (1951).

[6] *E. Katchalski, I. Großfeld* und *M. Frankel*, J. Amer. chem. Soc. **70**, 2094 (1948). — *R. R. Becker* und *M. A. Stahmann*, ebenda **74**, 38 (1952).

[7] *E. Katchalski* und *P. Spitnik*, Nature (London) **164**, 1092 (1949); J. Amer. chem. Soc. **73**, 3992 (1951).



III: R = NO_2
IV: R = NH_2
V: R = OH

Poly-DL-p-Nitro-phenylalanin.

Das als Ausgangsmaterial benötigte p-Nitrophenylalanin I wurde in guten Ausbeuten durch Umsetzung von Formylaminomalonester mit p-Nitrobenzylchlorid und Erhitzen des substituierten Malonesters mit konz. Salzsäure erhalten. *A. Dornow* und *G. Winter*[8] haben in einer neueren Arbeit, die uns erst nach Abschluß unserer Versuche bekannt wurde, p-Nitrophenylalanin-äthylester auf demselben Wege dargestellt, ohne aber den p-Nitrobenzyl-formylaminomalonester zu isolieren. I konnte durch Behandeln mit Phosgen bei 40° in absol. Tetrahydrofuran quantitativ in das N-Carbonsäureanhydrid II übergeführt werden. Dieses war leicht kristallin zu erhalten und erwies sich gegenüber dem DL-Phenylalanin-N-carbonsäureanhydrid insofern als stabiler, als es auch nach längerem Stehen an der Luft und bei Behandeln mit feuchten Lösungsmitteln nur in geringem Maße zur Selbstpolymerisation neigte.

Poly-Nitrophenylalanin war schon von *Th. Curtius* und *W. Mühlhäusser*[9] erhalten worden. Die Verkochung der p-Nitrobenzyl-malonazidsäure lieferte statt des zu erwartenden N-Carbonsäureanhydrids II sofort das Polymere, das nicht näher untersucht wurde. Durch Hydrolyse desselben wurde p-Nitrophenylalanin dargestellt.

Von den verschiedenen Versuchen zur Polymerisation von II erwies sich die thermische Polymerisation in absol. Nitrobenzol am geeignetsten. Beim trockenen Erhitzen im Vakuum über den Schmelzpunkt (184°) wurde bei verschiedenen Präparaten und unter verschiedenen Bedingungen immer nur bis 92% der theoretischen CO_2-Menge abgespalten, eine Tatsache, die zunächst nicht erklärt werden kann. Das erhaltene Produkt war außerdem ziemlich gefärbt und zeigte deutlich positiven

[8] Chem. Ber. 84, 307 (1951).
[9] J. prakt. Chem. (2), 125, 291 (1930).

Pikrinsäuretest auf Diketopiperazine[10]. Auch Polymerisation in absol. Cyclohexanon und Tetrahydrofuran führte zu stärker gefärbten Produkten, während in absol. Pyridin ein helles Polymeres erhalten werden konnte.

Wir haben zur Darstellung des Polymeren III das frisch umgelöste und sorgfältig getrocknete Anhydrid II in einer größeren Menge absol. und frisch destilliertem Nitrobenzol gelöst, mit zirka 1% an niederen Polymeren als Startsubstanz versetzt und 10 Tage auf 100° erhitzt. Diese niedrigen Polymeren wurden primär aus einem Versuch, wo als Startsubstanz Wasser verwendet worden war, gewonnen. Die verhältnismäßig große Reaktionsträgheit von II geht auch aus der Tatsache hervor, daß eine Probe noch nach 2 Tagen deutlich positive Reaktion mit Anilin zeigte. Nach 10 Tagen hatten sich 68% d. Th. an Polymeren abgeschieden, welche nach dem Absaugen mit Alkohol und Äther gewaschen und zur Reinigung mit absol. Essigester und absol. Alkohol ausgekocht wurden, wobei eine geringe Menge in Lösung ging, die mit der Nitrobenzolmutterlauge vereinigt wurde. Diese lieferte den Rest der Substanz in Form von niedrigen Polymeren, die — wie die Bestimmung des Aminostickstoffs nach *van Slyke* ergab — ein mittleres Molgewicht von 2160 und damit eine mittlere Kettenlänge von $n = 11$ besaßen. Das Polymere III stellt ein fast farbloses Pulver dar, das sich ab 300° verfärbt und von 340 bis 345° zersetzt. Es ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich, nur in Dimethylformamid, besonders in der Wärme leicht löslich. Während die Ninhydrin- und die Pikrinsäurereaktion der niedrigen Polymeren ganz schwach positiv waren, sind beide Reaktionen beim höheren Polymeren absolut negativ. III gab nach mehrtägiger Extraktion mit Äther die berechneten Analysenwerte und lieferte bei der Druckhydrolyse mit konz. Salzsäure bei 160° im Rohr (Kochen unter Rückfluß bewirkte selbst nach 56 Stdn. nur teilweise Lösung) ein Hydrolysat, in dem papierchromatographisch nur p-Nitrophenylalanin nachgewiesen werden konnte und das nach Bestimmung des Aminostickstoffs und der quantitativen spektrophotometrischen Bestimmung des darin enthaltenen p-Nitrophenylalanins zu über 95% diese Aminosäure enthält. Abb. 1 zeigt die UV-Absorptionsspektren des p-Nitro- und p-Aminophenylalanins, die zur quantitativen Bestimmung dieser Aminosäuren in Hydrolysaten herangezogen wurden. Beide Aminosäuren zeigen nur die charakteristische Absorption des Nitrobenzols bzw. des Anilins, während die charakteristische Absorption des p-Aminophenylalanins in salzsaurer Lösung verschwindet.

Das Molgewicht und die mittlere Kettenlänge von III wurden durch Bestimmung des Aminostickstoffs nach der von *D. G. Doherty* und

[10] *E. Abderhalden* und *E. Komm*, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **139**, 181 (1924).

C. L. Ogg[11] für unlösliche Proteine modifizierten *van Slyke*-Methode zu 7300 bzw. 38 ermittelt.

Abb. 2 zeigt die Abhängigkeit der von den beiden Polymeren entwickelten Aminostickstoffmenge von der Zeit.

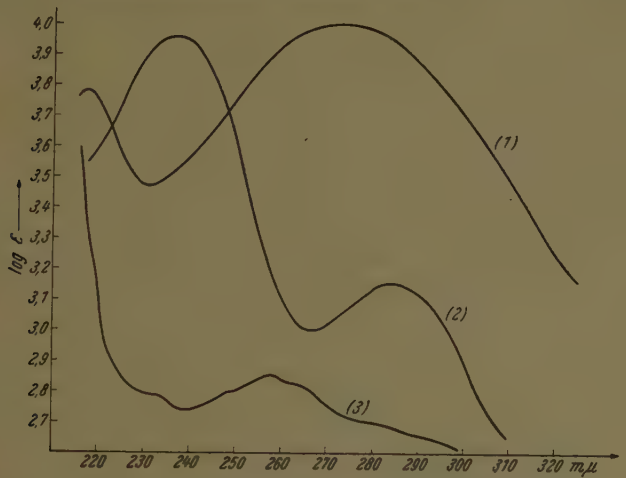


Abb. 1. UV-Spektren von p-Nitro- und p-Aminophenylalanin.
(1) p-Nitrophenylalanin in HCl (1:50).
(2) p-Aminophenylalanin in Wasser.
(3) p-Aminophenylalanin in HCl (1:50).

Der nächste und wichtigste Schritt war die Reduktion des Polynitropeptides III zum Poly-Aminopeptid IV. Um Vergleichsmöglichkeiten für diese Reduktion zu besitzen, sowie um die einfachsten Glieder der beiden Polypeptide, nämlich das Dipeptid VI des p-Nitrophenylalanins und des p-Aminophenylalanins kennenzulernen, haben wir VI nach dem Azlaktonverfahren dargestellt, das sich schon zur Synthese des DL-Phenylalanyl-DL-phenylalanins als sehr geeignet erwiesen hat[5] und seine Brauchbarkeit auch in diesem Fall unter Beweis stellte.

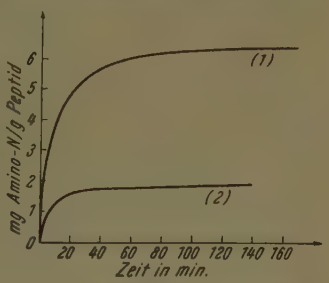
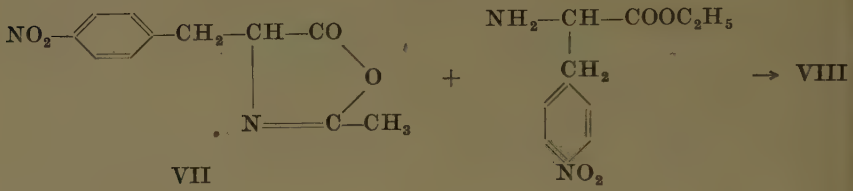


Abb. 2. Entbindung von Amino-N aus Poly-Nitrophenylalaninen.
(1) Niedrige Polymere ($n = 11$).
(2) Poly-p-Nitrophenylalanin (III, $n = 38$).

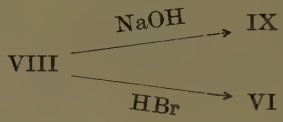
Aus dem p-Nitrophenylalaninester und dem Azlakton VII, das zum Unterschied vom entsprechenden unsubstituierten Phenylalaninazlakton sich als ziemlich unbeständig — vor allem gegen thermische Einflüsse — erwiesen hat, konnte der N-Acetyldipeptidester VIII gewonnen werden, der bei Behandlung

[11] Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **15**, 751 (1943).

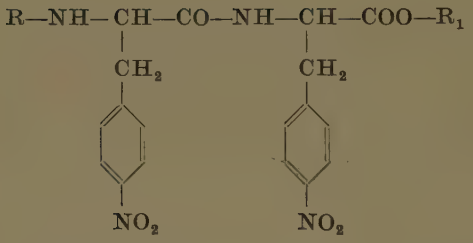
mit 3 n HBr in 30%iger Ausbeute das gewünschte Dipeptid VI lieferte. Dieses wurde als Monohydrat erhalten, analytisch gesichert und überdies als gut kristallisiertes Esterchlorhydrat identifiziert. VIII lieferte bei der Verseifung mit Lauge das N-Acetyldipeptid IX.



VII VIII



IX VI



VI: $R = R_1 = H$
VIII: $R = CH_3CO$, $R_1 = C_2H_5$
IX: $R = CH_3CO$, $R_1 = H$

Umsetzung des Anhydrides II in Essigester mit der wäßrigen Lösung des Natriumsalzes von I ergab analog der früher beschriebenen Darstellung des Phenylalanin-dipeptides[5] ebenfalls VI in halbwegs befriedigenden Ausbeuten.

VI nahm in wäßr.-äthanol. Salzsäure unter Verwendung von Pd-Tierkohle als Katalysator rasch die berechnete Menge Wasserstoff auf. Trotz mehrfacher Bemühung konnte allerdings das Diamino-dipeptid nicht kristallin erhalten werden, das hygroskopische Chlorhydrat, das bei der Hydrierung anfällt, zeigt jedoch nach Hydrolyse im Papierchromatogramm ausschließlich p-Aminophenylalanin. Auch das Esterchlorhydrat des Aminodipeptids war nur eine amorphe hygroskopische Substanz, die die richtigen Äthoxylwerte lieferte. Die Tri-DNP-Verbindung des Dipeptids war ebenso wie das später zu erwähnende Di-DNP-DL-p-Aminophenylalanin ebenfalls nur ein amorphes Produkt.

Poly-DL-p-Aminophenylalanin.

Da die Hydrierung des Polynitropeptides III zum Polyaminopeptid in den üblichen Lösungsmitteln infolge der Unlöslichkeit des Nitro-

polymeren aussichtslos erschien, blieb uns als Lösungsmittel für die Hydrierung nur Dimethylformamid. Während aber Reduktionen von Nitrogruppen zu Aminogruppen unter Normalbedingungen im allgemeinen glatt und rasch verlaufen, war hier unter normalem Druck und bei Zimmertemp. mit *Raney*-Nickel nur immer eine partielle Hydrierung zu erzielen, was aus der Papierchromatographie der Hydrolysate der erhaltenen Produkte hervorging. Diese enthielten durchwegs noch p-Nitrophenylalanin neben p-Aminophenylalanin im ungefähren Verhältnis 1 : 1 (Schätzung der Fleckengröße). Es handelt sich dabei also um Mischpolymere aus den beiden Aminosäuren, die ähnliche Löslichkeitseigenschaften wie das Poly-Nitrophenylalanin zeigten und noch in Säuren unlöslich waren. Außerdem dürfte aber — zumindest teilweise — die Hydrierung auch zu Hydrazoverbindungen (und eventuell Azoxyverbindungen) geführt haben, da wir aus den Rohprodukten mit Alkohol Substanzen isolieren konnten, die typische Eigenschaften von Hydrazoverbindungen zeigten. Sie wurden beim Stehen an der Luft tiefrot (Oxydation zur Azostufe) und entfärbten sich bei Reduktion wieder.

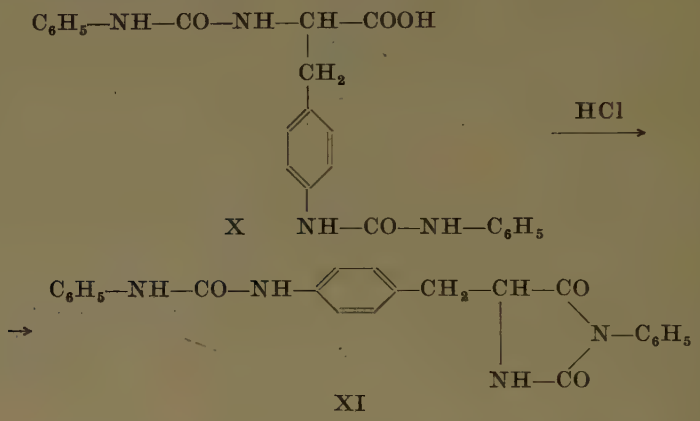
Im UV-Spektrum des Hydrolysates dieser Mischpolymeren fand sich außerdem neben dem charakteristischen Maximum des p-Nitrophenylalanins bei 272 mμ (da in saurer Lösung gemessen wurde, machte sich die Absorption des Aminophenylalanins, wie auch aus Abb. 1 hervorgeht, nicht mehr bemerkbar) ein 2. Maximum bei 244 mμ. Aus der Extinktion bei 272 mμ wurde die Konzentration des p-Nitrophenylalanins im Hydrolysat zu zirka 50% berechnet, was mit den papierchromatographischen Befunden in gutem Einklang steht.

Da diese Verhältnisse — die nur partielle Reduktion der Nitrogruppen — zweifellos auf eine ziemlich starke Inaktivierung der Katalysatoren durch das Dimethylformamid, die sich auch durch die starke Verminderung der Wasserstoffaufnahme beim Aushydrieren dieser Katalysatoren bemerkbar machte, zurückzuführen war, haben wir diese Einflüsse durch Erhöhung von Druck und Temperatur kompensiert und konnten tatsächlich unter Verwendung von *Raney*-Nickel bei 70 Atm. Wasserstoffdruck und 100° ausgezeichnete Ausbeuten an dem gewünschten Poly-Aminophenylalanin IV erhalten, das nach Papierchromatographie des Hydrolysates und quantitativer spektrophotometrischer Bestimmung des p-Aminophenylalanins im Hydrolysat quantitativ aus dieser Aminosäure aufgebaut ist und keine Spur p-Nitrophenylalanin mehr enthält.

Bei dem Poly-Aminopeptid IV handelt es sich um ein ganz schwach bräunlich gefärbtes Pulver, das in Wasser, Alkohol, Aceton und Benzol unlöslich, leicht löslich dagegen in Dimethylformamid, Eisessig, Pyridin, Morpholin und in verd. und konz. Mineralsäuren ist und das sich ab 300° unter Braunfärbung allmählich zersetzt. Zur Reinigung wird es am besten in Dimethylformamid gelöst und mit Äthanol ausgefällt.

Auch nach mehrtägiger Extraktion mit Äther und scharfem Trocknen liegen die C-Werte bis zu 4% unter den berechneten, was durch ein hartnäckiges Binden von Lösungsmittel zu erklären sein dürfte.

Zum Beweis für die Struktur von IV haben wir außer der erwähnten quantitativen Bestimmung des p-Aminophenylalanins dieses auch noch chemisch in Hydrolysaten, nämlich sowohl in Substanz selbst, als auch in Form der gut krist. Phenylisocyanatverbindung X, die bei Säurebehandlung leicht in das Hydantoin XI übergeht, nachgewiesen. Die Di-DNP-Verbindung eignet sich zur Charakterisierung weniger gut, da sie, wie bereits erwähnt, nur amorph zu erhalten ist.



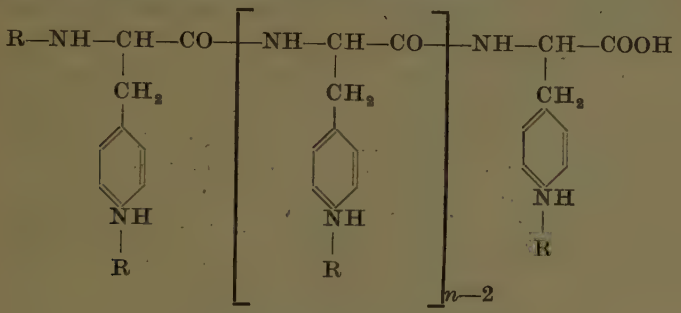
XI

Da zumindest anfänglich — vor der quantitativen Bestimmung des p-Aminophenylalanins — auch mit einem teilweisen Vorliegen von p-Nitrophenylalanin und eventuell auch p-Nitro-hexahydro-phenylalanin zu rechnen war, wurden auch von diesen beiden Aminosäuren für Vergleichszwecke die DNP- und Phenylisocyanatverbindungen dargestellt. Außerdem haben wir die UV-Spektren von den bisher erwähnten DNP-Verbindungen in alkohol. Lösung aufgenommen. Dabei ergab sich, daß die Kurven für das Di-DNP-p-Aminophenylalanin, das Tri-DNP-Aminophenylalanin-dipeptid und das Di-DNP-p-Amino-hexahydrophenylalanin praktisch identisch waren. In der Abb. 3 findet sich daher neben dem DNP-p-Nitrophenylalanin nur die Kurve des Di-DNP-Amino-hexahydrophenylalanins, da es sich bei dieser Verbindung um eine gut kristallisierende Substanz handelt.

Das bisher nicht beschriebene DL-p-Amino-hexahydrophenylalanin konnte aus dem p-Nitrophenylalanin durch katalytische Hydrierung mit PtO_2 in Salzsäure in Form des hygroskopischen Chlorhydrats dargestellt werden. Die freie Aminosäure wurde nur als ebenfalls hygroskopisches, nicht kristallisierendes Produkt erhalten, das in Form seines Esters

sowie der erwähnten gut krist. Phenylisocyanat- und der DNP-Verbindung charakterisiert werden konnte.

Zur Identifizierung des Poly-Aminopeptides IV haben wir das Chlorhydrat, den Poly-Harnstoff XII durch Umsetzung mit Phenylisocyanat und die Poly-DNP-Verbindung XIII dargestellt.



XII: $R = C_6H_5—NH—CO—$

XIII: $R = NO_2$ (2,4-Dinitrophenyl)

Allerdings lagen beim Chlorhydrat und bei XII die Chlor- bzw. N-Werte etwas zu tief, was darauf zurückzuführen sein dürfte, daß nicht alle Aminogruppen mit HCl bzw. Phenylisocyanat reagiert haben.

Nach all den bisher erwähnten Befunden scheint die Struktur des bei der Hydrierung von II erhaltenen Produktes als die eines Poly-DL-p-Aminophenylalanins V gesichert und es blieb nur noch die Frage des mittleren Molgewichtes und damit des mittleren Polymerisationsgrades n offen. Wenn diese beiden Werte auch für das Poly-Nitroprodukt III bekannt waren, konnten sie doch nicht ohne Vorbehalt für das daraus erhaltene Poly-Amin IV übernommen werden, da unter den Bedingungen der Hydrierung eine Sprengung von Peptidbindungen nicht ausgeschlossen schien. Die Bestimmung des Molgewichtes nach *van Slyke* war von

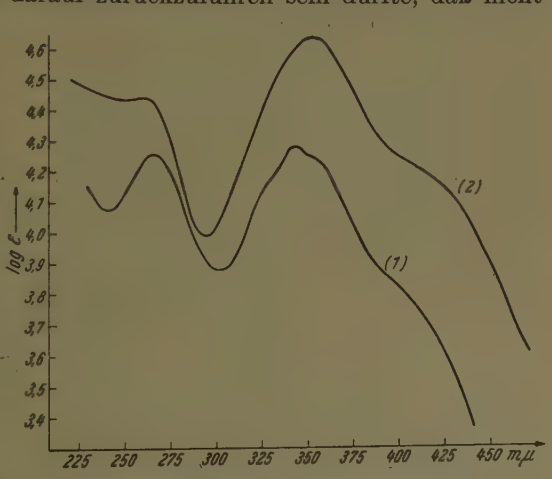


Abb. 3. UV-Spektren von DNP-Aminosäuren.
(1) DNP-p-Nitrophenylalanin in Äthanol.
(2) Di-DNP-p-Amino-hexahydro-phenylalanin in Äthanol.

vornherein nicht anwendbar, da mit einer zumindest teilweisen Stickstoffentwicklung auch aus den aromatischen Aminogruppen gerechnet werden mußte. Dialyseversuche mit Cellophanmembranen und wäßrigem Pyridin als Lösungsmittel zeigten, daß rund 18% von IV einen Polymerisationsgrad hatten, der kleiner als zirka 20 war, während Verestern mit äthanol. HCl durch 3 Stdn. bei Zimmertemp. und Bestimmung des Äthoxylgehaltes einen mittleren Wert für $n = 38$ lieferte, der in gutem Einklang mit dem Wert für das Poly-Nitrophenylalanin steht. Verestern mit methanol. HCl durch 24 Stdn. ergab dagegen ein n von 25.

Allerdings dürfen diese Werte keinen strengen Anspruch auf Gültigkeit erheben, da das Polymere bei der Behandlung mit der alkohol. HCl nicht in Lösung ging und eine quantitative Veresterung daher nicht gewährleistet scheint, während umgekehrt mit einer Spaltung der Peptidketten, besonders aber bei der 24stündigen Behandlung, zu rechnen ist.

Auch die DNP-Methode zur Endgruppenbestimmung, wie sie von *Katchalski* und Mitarbeitern[6] mit gutem Erfolg zur Bestimmung des Molgewichts von Poly-Lysin verwendet worden war, schien in unserem Falle wenig aussichtsreich. Einerseits deshalb, weil infolge der heterogenen Umsetzung des wasserunlöslichen Poly-Aminopeptids IV mit DNFB eine quantitative Substitution aller Aminogruppen des Poly-Amins IV nicht mit Sicherheit angenommen werden konnte, anderseits weil das Di-DNP-p-Aminophenylalanin unter den zur völligen Hydrolyse des DNP-Polymeren nötigen Bedingungen bereits selbst in sehr starkem Maße (bis zu 50%) angegriffen wird.

Es kann also über die Molgröße des Polymeren IV keine sichere Aussage gemacht werden, doch scheint es wahrscheinlich, daß sich n in der Größenordnung 30 bis 35 bewegt und somit bei der Hydrierung, wenn überhaupt, nur in geringem Maße eine Sprengung von Peptidbindungen eingetreten ist*.

Ein weiterer Weg zur Darstellung von Poly-Aminophenylalaninen schien in der direkten Hydrierung des N-Carbonsäureanhydrides II zu liegen.

Die primär durch Reduktion gebildeten Aminogruppen des Anhydrides könnten als Starter für die Polymerisation dienen, während gebildetes Polymeres weiter hydriert würde. Allerdings war mit Vernetzungen der Peptidketten untereinander zu rechnen, da ja das Anhydrid auch mit den aromatischen Aminogruppen anderer Ketten reagieren konnte. Diese „hydrierende Polymerisation", die wir in absol. Essigester unter verschiedenen Bedingungen und mit verschiedenen Katalysatoren durch-

---

* *Anmerkung während der Korrektur:* Inzwischen wurde das mittlere Molgewicht von IV nach der Methode von *K. Schwarz* [Mh. Chem. **53/54**, 926 (1929)] in Pyridin zu 6570 ($n = 40$) bestimmt, was in guter Übereinstimmung mit dem für III erhaltenen Wert ($n = 38$) steht.

führten, führte jedoch immer nur zu Produkten, die große Ähnlichkeiten mit den oben erwähnten Mischpolymerisaten aufwiesen. Wie aus quantitativen Bestimmungen des Hydrolysates hervorging, lag auch hier wieder das Verhältnis Nitrophenylalanin : Aminophenylalanin bei zirka 1 : 1. Das Anhydrid, das zweifellos primär am Katalysator polymerisiert, scheint diesen mit einer Polymerenschicht zu umhüllen, wodurch die Hydrierung zum Stillstand kommt.

Versuche zur Darstellung des Poly-DL-Tyrosins.

Poly-Tyrosin ist bisher in der Literatur unseres Wissens nur einmal erwähnt[12], ohne daß jedoch nähere Angaben über Darstellung oder Eigenschaften vorliegen.

Das Poly-p-Aminophenylalanin IV schien uns zur Darstellung von Poly-Tyrosin, das von verschiedenen Standpunkten aus Interesse beansprucht, sehr geeignet.

Diazotieren der schwefelsauren Lösung von IV in gewohnter Weise, 2stündiges Rühren der Diazoniumsalzlösung unter Eiskühlung und anschließendes Erwärmen, wobei das in Säuren unlösliche „Poly-Tyrosin" ausfällt, lieferte anfangs ein sehr dunkel gefärbtes Produkt, das jedoch nach Hydrolyse im Papierchromatogramm nur Tyrosin neben Spuren Amino-phenylalanin zeigte. Da die starke Färbung anscheinend auf Oxydationsvorgänge der Diazoniumlösung beim Erwärmen zurückzuführen war und außerdem Reaktion mit überschüssiger salpetriger Säure eingetreten sein konnte, haben wir die Diazoniumsalzlösung mit Harnstoff behandelt und dann im Stickstoffstrom bei 60 bis 70° verkocht. Das in einer Ausbeute von 86% erhaltene „Poly-Tyrosin" war tatsächlich wesentlich heller, jedoch noch immer bräunlich gefärbt. Beim mehrtägigen Stehen an der Luft vertieft sich die Farbe zusehends. Oxydation durch den Luftsauerstoff zu melaninähnlichen Produkten dürfte eine mögliche Erklärung für diesen Vorgang sein. Das „Poly-Tyrosin" ist in den wichtigsten Lösungsmitteln, unter anderen auch in Dimethylformamid, konz. Schwefelsäure und verd. und konz. Laugen, unlöslich. Mit letzteren tritt jedoch, vor allem beim Erwärmen, eine starke Rotfärbung der gequollenen Polymerenteilchen ein. Die Stickstoffanalysen, die für die Unterscheidung Poly-Amino-, Poly-Oxy- charakteristisch sind, zeigen den erwarteten Wert. Hydrolyse des Polymeren im Stickstoffstrom durch 24 Stdn. mit 5 n Schwefelsäure führte zu einem Hydrolysat, das die wichtigsten Tyrosinreaktionen zeigte und im Papierchromatogramm ausschließlich Tyrosin aufwies. Die quantitative stufenphotometrische Bestimmung des Tyrosins in diesem Hydrolysat

[12] *W. T. Astbury, C. E. Dalgliesh, S. E. Darmon* und *G. B. B. M. Sutherland*, Nature (London) **162**, 596 (1948).

unter Auswertung der *Millon*schen Farbreaktion nach *P. Bálint*[13] bzw. *R. Brunner* und *M. Stepan*[14] zeigte einen Tyrosingehalt von 70%. Auf Grund der angeführten Ergebnisse ist also unser „Poly-Tyrosin" nicht einheitlich. Wir können aber gegenwärtig keine Angaben darüber machen, welche anderen Bausteine neben DL-Tyrosin am Aufbau dieses Produktes beteiligt sind. Vielleicht ist der Fehlbetrag von 30% auf die Bildung von Oxydationsprodukten bei der Diazotierung und Verkochung des Polyamins IV zurückzuführen.

Da unter den Bedingungen der Diazotierung kaum mit Sprengung von Peptidbindungen zu rechnen ist, dürfte dem „Poly-Tyrosin" derselbe mittlere Polymerisationsgrad wie dem Poly-Aminophenylalanin zukommen, also zirka 30 bis 35.

Die R_F-Werte der verschiedenen, im Zuge dieser Arbeit dargestellten Aminosäuren und Peptide sind in der folgenden Tabelle 1 angeführt.

Tabelle 1.
Papier: *Schleicher-Schüll* 602, Butanol-Eisessig-Wasser (frisch bereitet, 4 : 1 : 5), absteigend, Dauer: 24 Stdn.

Verbindung	R_F-Wert
DL-p-Nitrophenylalanin	0,45
DL-p-Aminophenylalanin	0,107
DL-p-Amino-hexahydrophenylalanin	0,073
Dipeptid des p-Nitrophenylalanins	0,60
Dipeptid des p-Aminophenylalanins (roh)	0,04

Experimenteller Teil.

p-Nitrobenzyl-formylamino-malonsäure-diäthylester. 25,5 g Formylaminomalonester wurden in einer Natriumäthylatlösung [2,87 g (1 Mol) Na in 200 ml absol. Äthanol] gelöst, mit 23 g p-Nitro-benzylchlorid (1,1 Mol) in 120 ml absol. Äthanol versetzt und die Mischung 4 Stdn. am siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Kühlen wurde abgesaugt und der Niederschlag durch Waschen mit Wasser vom NaCl befreit. Ausbeute: 34,5 g (82% d. Th.). Aus Äthanol Nadeln. Schmp. 192 bis 193°[15].

$C_{15}H_{18}O_7N_2$. Ber. OC_2H_5 26,64. Gef. OC_2H_5 27,00.

DL-p-Nitro-phenylalanin (1). 26,5 g des subst. Malonesters wurden mit 250 ml konz. HCl 5 Stdn. zum Sieden erhitzt. Beim Kühlen kristallisierten aus der klaren Lösung 17,0 g Nitro-phenylalanin-chlorhydrat (88% d. Th.) aus. Dieses wurde in wenig heißem Wasser gelöst, unter Zusatz von Tierkohle filtriert und das Filtrat vorsichtig mit Ammoniak auf pH 7 gebracht. Ein Überschuß von NH_3 bewirkt starke Rotfärbung der Aminosäure. Nach

[13] Biochem. Z. **299**, 133 (1938).
[14] Österr. Chemiker-Ztg. **50**, 167 (1949).
[15] Alle Schmelzpunkte dieser Arbeit wurden im Mikroschmelzpunktsapparat nach *Kofler* bestimmt.

dem Kühlen kristallisierten 11,7 g (71% d. Th., bezogen auf den Nitrobenzylformylamino-malonester) der gewünschten Aminosäure aus, die alle Eigenschaften des in der Literatur[16] beschriebenen Produktes besaß. Aus Wasser farblose Nadeln. Schmp. 240 bis 245° (Zers.).

DL-p-Nitrophenylalanin-N-carbonsäureanhydrid (II). 6,8 g scharf getrocknetes I suspendierten wir in 80 ml absol. Tetrahydrofuran und leiteten unter Rühren bei 40° solange Phosgen ein, bis Lösung eingetreten war (zirka 1 Std.). Anschließend wurde im Vak. zur Trockne gedampft und der Rückstand aus Tetrahydrofuran-Petroläther umgelöst. Ausbeute: 7,2 g (94% d. Th.). Kleine Prismen. Schmp. 183 bis 184° (CO_2-Entwicklung). Die Schmelze erstarrt wieder. Das Anhydrid ist löslich in Tetrahydrofuran, Pyridin und Cyclohexanon, mäßig in Essigester, unlösl. in Petroläther. Es zeigt noch nach 24stünd. Stehen an Luft deutliche Anilinreaktion.

$C_{10}H_8O_5N_2$. Ber. C 50,86, H 3,41. Gef. C 51,50, H 3,47.

Polymerisation des Anhydrides II.

a) Durch trockenes Erhitzen: 0,6090 g frisch umgelöstes II wurden im Vak. von 1 Torr allmählich bis zum Schmp. erhitzt und anschließend noch 2 Stdn. bei 190° belassen. Der CO_2-Verlust betrug 0,1040 g, das sind 92% der theoretisch abspaltbaren Menge von 0,1135 g. Der braune Rückstand, der von den gebräuchlichsten Lösungsmitteln nur in Dimethylformamid löslich war, zeigte positive Pikrinsäurereaktion.

b) Mehrtägiges Erhitzen von II in absol. Cyclohexanon oder Tetrahydrofuran gab dunkelbraune, teils schmierige Massen, die nicht zu reinigen waren.

c) 5tägiges Behandeln von II mit überschüssigem absol. Pyridin bei Zimmertemp. gab eine schwach opaleszente Lösung, die nach dem Abdampfen des Lösungsmittels einen hellen Rückstand lieferte, der keine Anilinreaktion mehr zeigte und nach Hydrolyse und Papierchromatographie als Poly-Nitrophenylalanin anzusprechen ist.

d) *Poly-DL-p-Nitrophenylalanin (III).* 6,5 g frisch umgelöstes und gut getrocknetes II wurden in 350 ml frisch dest., absol. Nitrobenzol gelöst, mit zirka 50 mg niedriger Polymerer versetzt und 10 Tage im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach Versetzen mit 350 ml Äther und 600 ml Petroläther, wobei der ursprünglich vorhandene Niederschlag sich nicht wesentlich vermehrte, haben wir abgesaugt und mit Äthanol und Äther gewaschen. Ausbeute: 3,6 g (68% d. Th.) sehr helles Pulver, das sich ab 300° verfärbt und von 340 bis 345° u. stark. Zers. schmilzt.

Zur Reinigung wurde je 5 Min. mit je 50 ml absol. Essigester und Äthanol ausgekocht und die Mutterlaugen mit der Nitrobenzol-mutterlauge vereinigt. 4 Tage mit Äther im Apparat extrahiert: 3,40 g.

Leicht löslich in Dimethylformamid, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich. Pikrinsäure- und Ninhydrinreaktion negativ.

$(C_9H_8O_3N_2)_{38} \cdot H_2O$. MG = 7320,45. Ber. C 56,11, H 4,21, N_{NH_2} 0,191.
Gef. C 55,94, H 4,14, N_{NH_2} 0,192.

Zur *Hydrolyse* haben wir 50 mg III mit 10 ml konz. HCl 9 Stdn. im Rohr auf 150 bis 160° erhitzt. Die klare Lösung wurde zur spektrophotometrischen Bestimmung des p-Nitrophenylalanins verwendet, wobei 95% d. Th. gefunden

[16] *E. Erlenmeyer* und *A. Lipp*, Liebigs Ann. Chem. **219**, 213 (1883). — Siehe auch *Th. Curtius* und *W. Mühlhäusser*, loc. cit.

wurden. Die Bestimmung des Amino-Stickstoffs nach *van Slyke* ergab 97% der berechneten Menge (3,54 mg im Gesamthydrolysat statt 3,65 mg). Im Papierchromatogramm war ausschließlich p-Nitrophenylalanin festzustellen.

Niedrige Polymere (n = 11). Die Nitrobenzolmutterlauge von III ergab beim Eindampfen 1,0 g niedrige Polymere in Form eines bräunlichen Pulvers, das von 175 bis 180° sinterte und bei 220 bis 230° u. Zers. schmolz. Pikrinsäure- und Ninhydrinreaktion waren schwach positiv, Löslichkeitseigenschaften ähnlich dem Polymeren III.

Bestimmung des Amino-Stickstoffs ergab 0,646%, was einem Molgewicht von zirka 2170 und einem *n* von zirka 11 entspricht.

DL-p-Nitrophenylalanin-äthylester. 3,1 g I haben wir in 50 ml absol. Äthanol mit HCl-Gas gesättigt und $1^1/_2$ Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Der Abdampfrückstand lieferte 4,0 g (98% d. Th.) Esterchlorhydrat, das, aus Äthanol-Äther umgelöst, von 177 bis 178° (Zers.) schmolz.

$C_{11}H_{14}O_4N_2 \cdot HCl$. Ber. Cl 12,91. Gef. Cl 13,16.

Aus 3,8 g Chlorhydrat wurde der Ester in üblicher Weise mit Kaliumkarbonat unter Äther in Freiheit gesetzt. Er stellte ein gelbes Öl dar, das bei 0,5 Torr von 165 bis 168° (Luftbadtemp.) überging. Ausbeute: 3,0 g (92% d. Th.).

Azlakton des DL-p-Nitrophenylalanins (VII). Dazu wurden 3 g I mit 40 ml Essigsäureanhydrid im siedenden Wasserbad so lange erhitzt, bis Lösung eingetreten war (zirka 20 bis 25 Min.). Nach Abdampfen des überschüssigen Lösungsmittels hinterblieben 3,3 g (100% d. Th.) Azlakton als zähes gelbes Öl, das sich beim Versuch einer Destillation im Hochvak. zersetzte. Auch beim längeren Stehen oder Erhitzen im sied. Wasserbad verharzten beträchtliche Mengen. Es wurde daher roh weiterverarbeitet.

N-Acetyl-DL-p-nitrophenylalanyl-DL-p-nitrophenylalanin-äthylester (VIII). Bei der Vereinigung einer Lösung von 3 g Ester in 30 ml absol. Äther und 3 g Azlakton VII (1 Mol) in 15 ml absol. Tetrahydrofuran fielen nach einigen Min. 4,1 g (69% d. Th.) des N-Acetyl-dipeptid-esters aus. Aus Äthanol mikrokrist. Nadeln. Schmp. 224 bis 226°.

$C_{22}H_{24}O_8N_4$. Ber. C 55,93, H 5,12. Gef. C 55,84, H 5,08.

N-Acetyl-DL-p-nitrophenylalanyl-DL-p-nitrophenylalanin (IX). 0,25 g VIII wurden in 10 ml Äthanol suspendiert und mit 2 ml 2 n NaOH $1^1/_2$ Stdn. geschüttelt, wobei nach $^1/_2$ Std. Lösung eingetreten war. Nach dem Ansäuern und Abdampfen des überschüssigen Äthanols im Vak. erhielten wir 0,2 g (83% d. Th.) eines Produktes, das nach Umlösen aus Äthanol-Wasser von 120 bis 130° schmolz, wieder erstarrte, um dann von 205 bis 210° (Zers.) zu schmelzen. Es handelte sich wahrscheinlich um ein Hydrat.

$C_{20}H_{20}O_8N_4 \cdot H_2O$. Ber. Äqu.-Gew. 462. Gef. Äqu.-Gew. 457.

DL-p-Nitrophenylalanyl-DL-p-nitrophenylalanin (VI). 2,5 g VIII erhitzten wir mit 200 ml 3 n HBr 40 Min. zum Sieden; dabei ging fast alles in Lösung. Es wurde filtriert und das Filtrat im Vak. zur Trockne gedampft, der pulvrige Rückstand in wenig Wasser gelöst, mit Tierkohle erhitzt, filtriert und das Filtrat vorsichtig mit Ammoniak neutralisiert. Es tritt bald Kristallisation ein. Nach einmaligem Auskochen mit wenig Wasser wog der Niederschlag, der laut Papierchromatogramm frei von I war, 0,67 g (30% d. Th.).

Zur Reinigung wurde 2mal aus viel heißem Wasser umgelöst. Schmp. 150 bis 160°, erstarrt wieder völlig, um dann bei 323 bis 325° (Zers.) zu schmelzen

Auch nach extremen Trocknungsbedingungen ändern sich diese Verhältnisse nicht.

$C_{18}H_{18}O_7N_4 \cdot H_2O$. Ber. C 51,43, H 4,79, Gef. C 51,00, H 4,72.

Äqu.-Gew. 420. Äqu.-Gew. 425 *(Willstätter)*.

DL-p-Nitrophenylalanyl-DL-p-nitrophenylalanyl-äthylesterchlorhydrat. 80 mg VI wurden in 8 ml absol. Äthanol unter Kühlung mit HCl-Gas gesättigt, hierauf noch einige Min. am sied. Wasserbad erwärmt und im Vak. abgedampft. Der Rückstand wurde noch einmal derselben Behandlung unterworfen. Aus Äthanol-Äther Schmp. 123 bis 124°.

$C_{20}H_{22}O_7N_4 \cdot HCl$. Ber. Cl 7,59, OC_2H_5 9,65. Gef. Cl 7,60, OC_2H_5 9,54.

VI durch Umsetzung des Anhydrides II mit p-Nitrophenylalanin. 0,3 g I wurden mit der äquival. Menge äthanol. NaOH in das Na-Salz umgewandelt und dieses, in 7 ml Wasser gelöst, mit einer Lösung von 0,35 g II (1 Mol) in 20 ml Essigester 4 Stdn. geschüttelt. Die Emulsion brachten wir im Vak. zur Trockne, dampften 2mal mit verd. Essigsäure ab und lösten den Rückstand aus viel Wasser unter Zusatz von Tierkohle 2mal um. Ausbeute: 0,15 g (25% d. Th.) an Dipeptid-hydrat von den angegebenen Eigenschaften.

DL-p-Aminophenylalanyl-DL-p-aminophenylalanin. 0,4 g VI hatten in einer Lösung von 2,9 ml 1 n HCl (3 Mol), 10 ml Wasser und 10 ml Äthanol unter Verwendung von Pd-Kohle (10%) als Katalysator nach $1^3/_4$ Stdn. 134,5 ccm Wasserstoff aufgenommen. Ber. für 6 Mol: 138 ccm ($t = 17°$, $p = 748$ mm). Nach dem Filtrieren und Eindampfen des Filtrats verblieben 0,42 g hygroskopisches Chlorhydrat, das nach Hydrolyse im Papierchromatogramm ausschließlich p-Aminophenylalanin zeigte. Es gelang nicht, aus dem Chlorhydrat das freie Peptid mit Ammoniak oder Silberkarbonat rein zu erhalten.

Zur Charakterisierung wurde ein Teil, wie für das Dipeptid VI beschrieben, verestert. Das Esterchlorhydrat war eine amorphe, schwach hygroskopische Substanz.

$C_{20}H_{26}O_3N_4 \cdot 3\,HCl$. Ber. OC_2H_5 9,38. Gef. OC_2H_5 9,12.

Tri-DNP-p-Aminophenylalanin-dipeptid. 0,2 g des bei der Hydrierung erhaltenen rohen Chlorhydrats wurden in 6 ml Wasser gelöst, mit 0,35 g $NaHCO_3$ versetzt und mit einer Lösung von 0,40 g DNFB (5 Mol) in 15 ml Äthanol $2^1/_2$ Stdn. geschüttelt. Nach dem Abdampfen überschüssigen Alkohols im Vak. schüttelten wir 3mal zur Entfernung von DNFB mit Äther aus und säuerten an, wobei wir 0,3 g (79% d. Th.) eines orangegelben Niederschlages erhielten.

Zur Reinigung wurde in Aceton gelöst und mit Äther-Petroläther gefällt. Schmp. 165 bis 169° (Zers.).

$C_{36}H_{28}O_{15}N_{10}$. Ber. N 16,66. Gef. N 16,57.

Mischpolymeres aus p-Nitrophenylalanin und p-Aminophenylalanin. 0,43 g III wurden in 30 ml Dimethylformamid mit *Raney*-Nickel 4 Tage unter geringem Wasserstoffüberdruck bei Zimmertemp. geschüttelt. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Abdampfen des Lösungsmittels im Vak. verblieben 0,31 g rotbraunes Glas, das sich nach scharfem Trocknen pulvern ließ und dessen Löslichkeitseigenschaften ähnlich denen von III waren.

Ein Teil davon wurde durch 24stünd. Kochen mit HCl (1 : 1) hydrolysiert und im Hydrolysat, das papierchromatographisch neben I zirka gleiche Teile

p-Aminophenylalanin zeigte, die Menge des p-Nitrophenylalanins spektrophotometrisch zu 47% bestimmt.

Beim Auskochen des rohen Hydrierungsproduktes mit viel Methanol gingen zirka 0,05 g in Lösung, die aus dem Filtrat mit Äther gefällt werden konnten und nach dem Abzentrifugieren bei längerem Stehen an der Luft tiefrote Färbung annahmen. In Salzsäure trat mit Zink rasch wieder Entfärbung ein.

Poly-DL-p-Aminophenylalanin (IV). 1,40 g III haben wir in 60 ml Dimethylformamid gelöst, mit *Raney*-Nickel versetzt und bei einem Anfangsdruck von 70 Atm. Wasserstoff und einer Temp. von 100 bis 110° 24 Stdn. geschüttelt. Nach dem Filtrieren und Abdampfen des Lösungsmittels im Vak. bis auf zirka 10 ml wurde mit 50 ml Äthanol gefällt, abgesaugt und gut mit Äthanol und Äther gewaschen. Zur Reinigung wurde wieder in Dimethylformamid gelöst und erneut gefällt. Ausbeute: 1,0 g (85% d. Th.) hellbraunes Pulver, das in den im allgem. Teil erwähnten Lösungsmitteln löslich bzw. unlöslich ist und sich ab 200° allmählich verfärbt und zersetzt. Es zeigte keine Ninhydrin- und Pikrinsäurereaktion.

$(C_9H_{10}ON_2)_n \cdot H_2O$ (n = 30 bis 35). Ber. C 66,40, H 6,19, N 17,21.

Gef. C 62,28, H 6,11, N 16,03.

Hydrolyse von IV und Bestimmung von p-Aminophenylalanin im Hydrolysat. Die Hydrolyse erfolgte durch 24stünd. Erhitzen mit konz. HCl.

a) Das Hydrolysat zeigte im Papierchromatogramm ausschließlich p-Aminophenylalanin.

b) Bei der quantitativen spektrophotometrischen Bestimmung wurden 101,5% der theoretisch möglichen Menge p-Aminophenylalanin gefunden.

c) Nach Abdampfen des Hydrolysates im Vak. und Isolierung des p-Aminophenylalanins aus dem Chlorhydrat mit Ammoniak nach *Erlenmeyer*[16] erhielten wir 30% dieser Aminosäure, die in allen Eigenschaften mit einem synthetischen Präparat identisch war. Wegen der leichten Löslichkeit ist die Isolierung von p-Aminophenylalanin, besonders in kleineren Mengen, mit Verlusten verbunden.

d) Aus dem Hydrolysat haben wir in der weiter unten beschriebenen Weise durch Umsetzung mit Phenylisocyanat 56% d. Th. der Harnstoffverbindung X gewinnen können, die im Mischschmp. keine Depression mit einer authentischen Probe gab.

e) In der gleichen Weise wurden 60% d. Th. Di-DNP-p-Aminophenylalanin aus dem Hydrolysat gewonnen, das ebenfalls in allen Eigenschaften mit einer synthetischen Probe übereinstimmte.

Di-Phenylisocyanat-DL-p-aminophenylalanin (X). 0,3 g Aminophenylalanin wurden in 3,5 ml 0,5 n NaOH (1,05 Mol) gelöst und unter Eiskühlung mit 0,5 g (2,6 Mol) Phenylisocyanat 30 Min. geschüttelt, wobei durch Laugezusatz ein pH von zirka 8 aufrechterhalten wurde. Schon nach einigen Min. hatte sich ein dichter Niederschlag abgeschieden, der aus dem schwerlöslichen Natriumsalz bestand. Nach dem Ansäuern wurde abgesaugt. Ausbeute: 0,7 g (100% d. Th.). Aus Äthanol-Wasser Blättchen. Schmp. 231 bis 233° (Zers.).

$C_{23}H_{22}O_4N_4$. Ber. C 66,02, H 5,30. Gef. C 66,34, H 5,18.

Äqu.-Gew. 418, Äqu.-Gew. 417.

5-(p-Phenylureido-benzyl)-3-phenyl-hydantoin (XI). Die Phenylisocyanatverbindung X wandelt sich beim Erhitzen mit viel konz. HCl in das Hydantoin

XI um, ohne daß Lösung eintritt. So konnten aus 0,08 g X durch Erhitzen mit 10 ml konz. HCl 0,05 g (66% d. Th.) XI erhalten werden, die abgesaugt und gut mit Wasser gewaschen wurden. Aus Äthanol Nadeln. Schmp. 323 bis 325° (Zers.); wurde langsam aufgeheizt, schmolz ein Teil bei 260°, um dann wieder zu erstarren und mit der Hauptmenge von 323 bis 325° zu schmelzen.

$C_{23}H_{20}O_3N_4$. Ber. N 13,96. Gef. N 13,71.

Aus dem Hydantoin konnte beim Erwärmen mit überschüssiger 1 n NaOH bis zur Lösung und anschließendem Ansäuern wieder X erhalten werden.

Di-DNP-DL-p-Aminophenylalanin. Dieses wurde analog, wie beim p-Aminophenylalanin-dipeptid beschrieben, in 68%iger Ausbeute erhalten. Zur Reinigung wurde es in wäßr. Soda gelöst und mit verd. HCl wieder gefällt. Schwer löslich in Äthanol, unlöslich in Wasser. Schmp.: 125—131° (Zers.).

$C_{21}H_{16}O_{10}N_6$. Ber. N 16,40, Äqu.-Gew. 512. Gef. N 16,50, Äqu.-Gew. 518.

Phenylisocyanat-DL-p-nitrophenylalanin. Dieses konnte analog dem p-Aminophenylalaninderivat in 95%iger Ausbeute gewonnen werden. Aus Äthanol-Wasser Nadeln. Schmp. 172 bis 173° (Zers.).

5-(p-Nitrobenzyl)-3-phenylhydantoin. 0,25 g obigen Produktes gingen beim Erhitzen mit 30 ml konz. HCl in Lösung. Nach 1 Std. wurde gekühlt und abgesaugt. Ausbeute: 0,2 g (85% d. Th.). Aus Äthanol Prismen. Schmp. 195 bis 198°.

$C_{16}H_{13}O_4N_3$. Ber. C 61,78, H 4,21. Gef. C 62,01, H 4,23.

N-DNP-DL-p-Nitrophenylalanin. Es wurde in der bereits beschriebenen Weise aus p-Nitrophenylalanin und DNFB gewonnen. Ausbeute: 89% d. Th. Aus Äthanol Blättchen. Schmp. 206 bis 208°. In frisch umgelöstem Zustand schmilzt die Verbindung von 105 bis 115°, erstarrt wieder, um dann den angegebenen Schmp. zu zeigen. Nach Trocknen im Hochvak. bei 100° über P_2O_5 war nur mehr der hohe Schmp. festzustellen.

$C_{15}H_{12}O_8N_4$. Ber. Äqu.-Gew. 376. Gef. Äqu.-Gew. 375.

DL-p-Amino-hexahydro-phenylalanin. 1,05 g p-Nitrophenylalanin wurden mit 0,3 g PtO_2 in 20 ml 5%iger HCl hydriert. Nach 17 Stdn. war die ber. Menge Wasserstoff (6 Mol) aufgenommen. Der Abdampfrückstand der vom Katalysator filtrierten Lösung lieferte 1,1 g (85% d. Th.) pulvriges, hygroskopisches Chlorhydrat, das glatt löslich in Äthanol und unlöslich in Chloroform war. Aus dem Chlorhydrat wurde die Aminosäure mit Ag-Karbonat in Freiheit gesetzt. Dabei erhielten wir 88% d. Th. eines Pulvers, das schwach hygroskopisch war. Es war in Aceton, Äthanol, Dioxan unlöslich, leicht löslich dagegen in Wasser und zersetzte sich von 145 bis 160°. Die Aminosäure ließ sich nicht zur Kristallisation bringen.

$C_9H_{18}O_2N_2$. Ber. Äqu.-Gew. 186. Gef. Äqu.-Gew. 192 (nach *Willstätter*).

DL-p-Amino-hexahydro-phenylalanin-äthylester. Dieser wurde in üblicher Weise mit äthanol. HCl aus dem oben erwähnten, rohen Chlorhydrat gewonnen. Ausbeute: 69% d. Th. farbloses Öl. $Sdp._{0,005}$: 100 bis 110° (Luftbadtemp.). Auch der Ester ist ganz schwach hygroskopisch.

$C_{11}H_{22}O_2N_2$. Ber. N 13,07. Gef. N 12,71.

Di-Phenylisocyanat-DL-p-amino-hexahydro-phenylalanin. 0,120 g des rohen Chlorhydrats der Aminosäure wurden in der bereits beschriebenen Weise mit Phenylisocyanat umgesetzt. Ausbeute: 0,18 g (91% d. Th.). Leicht löslich in warmem Äthanol, schwer löslich in H_2O. Aus Äthanol-Wasser Körnchen. Schmp. 219 bis 220° (Zers.).

$C_{23}H_{28}O_4N_4$. Ber. C 65,08, H 6,64. Gef. C 64,98, H 6,68.

Di-DNP-DL-p-Amino-hexahydro-phenylalanin. Umsetzung von 0,28 g Amino-hexahydrophenylalanin-chlorhydrat mit 0,8 g (4 Mol) DNFB in gewohnter Weise gab 0,35 g (62% d. Th.) der hellgelben DNP-Verbindung. Aus Aceton-Wasser Blättchen. Schmp. 239 bis 241° (Zers.).

$C_{21}H_{22}O_{10}N_6$. Ber. N 16,21. Gef. N 16,27.

Poly-DL-p-Amino-phenylalanin-chlorhydrat. 0,05 g IV lösten wir in wenig 2 n HCl, filtrierten und dampften im Vak. bei tiefer Temp. zur Trockne. Nach mehrmaligem Abdampfen mit Alkohol wurde der vorher glasige Rückstand fest. Zur Reinigung wurde er mit Äthanol abgesaugt und mit Äther gewaschen. Hellbraunes Pulver, leicht löslich in Wasser, das sich ab 250° verfärbt, ohne bis 340° zu schmelzen.

$(C_9H_{10}ON_2 \cdot HCl)_n \cdot H_2O \cdot HCl$. Ber. für $n = 30$ Cl 18,28. Gef. Cl 15,70.

Poly-Phenylisocyanat-DL-p-aminophenylalanin (XII). 0,096 g IV wurden in 15 ml Pyridin und 8 ml Wasser gelöst und mit 1,5 g Phenylisocyanat 20 Min. unter Eiskühlung und hierauf noch 3 Stdn. bei Zimmertemp. geschüttelt. Es hatte sich ein dichter Niederschlag abgeschieden, der mit verd. HCl und Wasser gut gewaschen wurde. Beim oftmaligen Auskochen mit Äthanol geht die Hauptmenge in Lösung. Aus Äthanol Nadeln. Schmp. 241 bis 243°. Es handelt sich wahrscheinlich um ein Umsetzungsprodukt des Phenylisocyanats, das jedoch nicht näher untersucht wurde. Der Rückstand wog 0,156 g (93% d. Th.). Hellbraunes Pulver, das sich ab 310° verfärbt, ohne zu schmelzen. Zur Reinigung wurde 3 Tage mit Äther extrahiert.

$(C_{16}H_{15}O_2N_3)_n \cdot C_7H_7O_2N$. Ber. für $n = 30$ N 14,86. Gef. N 13,59.

Poly-DNP-DL-p-Aminophenylalanin (XIII). Aus 0,10 g IV wurde in der beschriebenen Weise das Chlorhydrat dargestellt, dieses in 10 ml Wasser gelöst, mit 2 g DNFB in 25 ml Äthanol versetzt und unter Schütteln im Laufe einer halben Std. die Lösung von 1 g $NaHCO_3$ in 15 ml Wasser zugetropft. Anschließend haben wir noch 15 Stdn. geschüttelt. Der Niederschlag wurde abgesaugt und erschöpfend mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und hierauf noch 2 Tage mit Äther extrahiert. Ausbeute: 0,20 g (98% d. Th.) rotbraunes Pulver, das in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, bis auf konz. Schwefelsäure, unlöslich ist.

$(C_{15}H_{12}O_5N_4)_n \cdot C_6H_4O_5N_2$. Ber. N 17,04. Gef. N 16,73.

Versuche zur Bestimmung der Molgröße des Poly-Amino-phenylalanins IV.

a) Durch Dialyse. 28,64 mg IV, gelöst in 7 ml Pyridin + 5 ml Wasser wurden 4 Tage bei Zimmertemp. gegen eine Mischung von 28 ml Pyridin und 20 ml Wasser durch einen Cellophanschlauch (mit einer mittleren Porenweite von 20 Å) dialysiert. Darnach waren 5,2 mg (18%) des Polymeren in der Außenlösung zu finden.

b) Durch Veresterung. 1. Mit äthanol. HCl. 0,10 g IV wurden mit 25 ml absol. Äthanol übergossen und unter Kühlung mit HCl-Gas gesättigt. Anschließend haben wir 5 Min. am siedenden Wasserbad erhitzt, im Vak. ab-

gedampft, erneut, wie beschrieben, verestert und nun 3 Stdn. bei Zimmertemp. stehengelassen. Es war keine Lösung eingetreten. Der bräunliche Abdampfrückstand wurde in Wasser gelöst und mit ges. Bikarbonatlösung gefällt. Nach dem Zentrifugieren wurde mit Wasser und Aceton gewaschen.

Für Molgew. 6250 (n = 38 bis 39) ber. OC_2H_5 0,720.

Gef. OC_2H_5 0,720.

2. Mit methanol. HCl. Es wurde auf die gleiche Weise, wie beschrieben, nur diesmal 24 Stdn., bei Zimmertemp. verestert und aufgearbeitet.

Für Molgew. 4040 (n = 25) ber. OCH_3 0,765.

Gef. OCH_3 0,765.

Hydrierung des N-Carbonsäureanhydrids II. 0,4 g II haben wir unter Zusatz von *Raney*-Nickel in 70 ml absol. Essigester 24 Stdn. bei 80 bis 100° und 70 Atm. Wasserstoffdruck geschüttelt. Während die Essigesterlösung nach dem Filtrieren und Abdampfen nur 0,07 g rotbraunen öligen Rückstand lieferte, erhielten wir aus dem Katalysator nach Auskochen mit Dimethylformamid 0,180 g eines Films, der sich pulvern ließ und dieselben Eigenschaften wie die oben erwähnten Mischpolymeren aufwies.

„Poly-DL-Tyrosin" (V). 0,100 g IV wurden in 12 ml 2 n H_2SO_4 gelöst, filtriert, und unter Eiskühlung und Rühren mit einer Lösung von 0,070 g $NaNO_2$ in 3 ml Wasser allmählich versetzt. Anschließend wurde noch 2 Stdn. unter Eiskühlung gerührt, hierauf unter Durchleiten von N_2 so lange eine 3%ige Harnstofflösung zugegeben, bis KJ-Stärkepapier nicht mehr gebläut wurde und dann allmählich auf 60 bis 70° unter weiterem Durchleiten von N_2 erwärmt. Nach einigen Min. begann sich die Lösung zu trüben und bald darauf einen Niederschlag abzuscheiden, der nach weiteren 10 Min. abgesaugt und gut mit Wasser, Äthanol und Äther gewaschen wurde. Ausbeute: 0,086 g (86% d. Th.) braunes Pulver, das sich bis 350° nur verfärbt, ohne zu schmelzen. Es ist in den üblichen Lösungsmitteln, auch in Lauge und in konz. Schwefelsäure unlöslich. Verfärbt sich nach längerem Stehen an der Luft nach Dunkelbraun. Zur Reinigung wurde 2 Tage mit Äther extrahiert.

$(C_9H_9O_2N)_n \cdot H_2O$ (n = 30). Ber. N 8,55. Gef. N 8,70.

Hydrolyse von V. 0,021 g V wurden unter Durchleiten von N_2 mit 5 ml 5 n H_2SO_4 24 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die klare, helle Lösung, die im Papierchromatogramm nur Tyrosin aufwies, wurde zur stufenphotometrischen Bestimmung des Tyrosins verwendet. Dabei wurden 0,0147 g (70% des Polymeren bzw. 63% d. Th.) an Tyrosin gefunden.

Die UV-Spektren wurden mit einem *Beckman*-Spektrophotometer bestimmt.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. *G. Kainz* im Mikrolaboratorium des II. Chemischen Institutes ausgeführt.

Zusammenfassung.

1. Die Polymerisation von DL-p-Nitrophenylalanin-N-carbonsäureanhydrid liefert neben niedrigen Polymeren ein Poly-DL-p-Nitrophenylalanin vom mittleren Polymerisationsgrad n = 38, das ausschließlich aus p-Nitrophenylalanin aufgebaut ist.

2. Hydrierung dieses Polymeren ergab ein Poly-DL-p-Aminophenylalanin, dessen Struktur gesichert werden konnte und über dessen Molgröße Untersuchungen angestellt wurden, die einen Wert für $n = 30$ bis 35 wahrscheinlich machten.

3. Durch Diazotierung des Poly-Aminophenylalanins konnte ein „Poly-DL-Tyrosin" erhalten werden, das nicht einheitlich ist und aus durchschnittlich 70% Tyrosinresten aufgebaut ist.

4. Verschiedene Derivate des p-Nitro-, p-Amino- und des p-Aminohexahydrophenylalanins sowie Dipeptide der beiden ersten Aminosäuren werden beschrieben.

Über 1-Äthyl- und 1,4-Diäthyl-naphthalin.

Von
G. Lock[1].

(Eingelangt am 21. April 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1952.)

In einer früheren Arbeit[2] sind die Angaben von *N. Fröschl* und *J. Harlass* (*F.* u. *H.*)[3] über die Acetylierung des Naphthalins nachgearbeitet worden, wobei sich ergeben hat, daß das von diesen Autoren als „α-Methyl-naphthyl-keton" bezeichnete Reaktionsprodukt ein Gemisch der beiden isomeren Methyl-naphthyl-ketone mit einem Gehalt von etwa 56% α-Methyl-naphthyl-keton (1-Acetyl-naphthalin) darstellt und daß reines α-Methyl-naphthyl-keton bei 10° schmilzt und nicht bei 34°, wie diese Autoren angeben. Da das vermeintliche „α-Methyl-naphthyl-keton" von *F.* u. *H.* in Äthyl-naphthalin und weiterhin in Acetyl-äthyl-naphthalin und Diäthyl-naphthalin übergeführt worden ist, sind auch die diesbezüglichen Angaben dieser Autoren einer Überprüfung unterzogen worden.

Die genannten Autoren stellen unter anderem die Behauptung auf, daß die Ausbeuten bei der Acetylierung von Naphthalin bei größeren Ansätzen geringer seien als bei kleineren. Wir haben aber auch bei großen Ansätzen Ausbeuten bis zu 90% d. Th. erhalten. Ebensowenig kann das angegebene Auftreten von Dinaphthyl bestätigt werden, die Angaben über die Siedegrenzen ihres Dinaphthyls (114 bis 120° bei 13 mm) sind so verschieden von denen anderer Autoren, nämlich 240 bis 244° bei 12 mm für 1,1-Dinaphthyl[4] und 452° bei 753 mm für 2,2-Dinaphthyl[5], daß man mit Sicherheit annehmen kann, daß *F.* u. *H.* kein Dinaphthyl in Händen gehabt haben.

Die Reduktionen des Methyl-naphthylketons von *F.* u. *H.* und der isomerenfreien 1- und 2-Acetyl-naphthaline zu den entsprechenden

---

[1] Anschrift: Unterach am Attersee, Oberösterreich.
[2] *G. Lock*, Mh. Chem. **74**, 77 (1942).
[3] Mh. Chem. **59**, 275 (1932).
[4] *E. Späth*, Mh. Chem. **34**, 2013 (1913).
[5] *R. Wegscheider*, Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 60 (1914).

Äthyl-naphthalinen sind nach der *Clemmensen*-Reduktion[6] und nach der vereinfachten *Wolff-Kishner*-Reaktion[7] erfolgt. Das nach *F.* u. *H.* erhaltene Äthyl-naphthalin zeigt beträchtliche Abweichungen in Schmelzpunkt und Brechungsindex, die zu einer beiläufigen Gehaltsbestimmung an 1-Äthyl-naphthalin in diesem Produkt benützt worden sind. Nach beiden Methoden ergibt sich ein Gehalt von etwa 80% 1-Äthyl-naphthalin und 20% 2-Äthyl-naphthalin.

In der folgenden Tabelle 1 sind die Schmelzpunkte der Äthyl-naphthaline und deren Pikrate zusammengestellt, und zwar die der nach *F.* u. *H.* erhaltenen Produkte, die der isomerenfreien Verbindungen und zum Vergleich einige neuere Literaturangaben.

Tabelle 1.

	Erhalten nach *Fruchl* und *Harlass*	Isomerenfreies 1-Äthyl-naphthalin		Isomerenfreies 2-Äthyl-naphthalin	
		Literaturangabe	Eigener Befund	Literaturangabe	Eigener Befund
Schmp. von Äthyl-naphthalin	—28°	—7,5°[8] —13,5°[9] —15°[10]	—15°	—7°[9] —7,4°[11]	—7,5°
Schmp. von Äthyl-naphthalinpikrat .	84°	99°[9]	99°	77°[9]	75°

Die Acetylierung von 1-Äthyl-naphthalin zu *1-Äthyl-4-acetyl-naphthalin* ergibt eine Ausbeute von etwa 60 bis 70% d. Th. Im Gegensatz zu *F.* u. *H.* ist keine Bildung von Diäthyl-dinaphthyl zu beobachten, auch hier geht aus der Siedepunktsangabe hervor, daß kein Dinaphthylderivat vorgelegen haben kann. Aus isomerenfreiem 1-Äthyl-4-acetyl-naphthalin, wie auch aus dem nach *F.* u. *H.* erhaltenen Produkt sind vergleichsweise Pikrate und Semicarbazone hergestellt worden, wobei merkliche Schmelzpunktsdepressionen festzustellen sind. Das von *F.* u. *H.* nicht erhaltene Oxim ist auf übliche Weise ohne Schwierigkeit hergestellt worden.

Isomerenfreies *1,4-Diäthyl-naphthalin* ist außer aus 1-Äthyl-4-acetyl-naphthalin auch aus dem bisher nicht beschriebenen *1,4-Diacetyl-naphtha-*

[6] Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 1840 (1913); **47**, 60 (1914).
[7] *G. Lock*, Österr. Chemiker-Ztg. **50**, 5 (1949).
[8] *H. Luther* und *G. Wächter*, Ber. dtsch. chem. Ges. **82**, 161 (1949).
[9] *S. H. Morell, G. B. Pickering* und *J. C. Smith*, J. Inst. Petr. **34**, 677 (1948).
[10] *G. Lévy*, C. R. Acad. Sci. Paris **193**, 174 (1931).
[11] *H. Kölbel*, Brennstoff-Chem. **30**, 73 (1949).

lin durch Reduktion erhalten worden[7]. Letzteres ist aus *1,4-Dicyan-naphthalin* durch Umsetzung mit Methylmagnesiumjodid hergestellt worden. 1,4-Dicyan-naphthalin ist sowohl aus *1,4-Dibrom-naphthalin* durch Umsetzung mit Kupfer(I)-cyanid in siedendem Chinolin, als auch aus *Naphthionsäure* über *1-Cyan-naphthalin-4-sulfosäure* durch Umsetzung mit Kaliumferrocyanid zugänglich[12]. Das auf diese Weise erhaltene *1,4-Diäthyl-naphthalin* zeigt den Schmp. 20°, sein Pikrat schmilzt bei 95°, die entsprechenden Angaben von einem nach *F.* u. *H.* erhaltenen Produkt sind — 23° und 82 bis 83°.

Zusammenfassend ergibt sich, daß die nach den Angaben von *Fröschl* und *Harlass* erhaltenen Äthyl-naphthalin, Acetyl-äthyl-naphthalin und Diäthyl-naphthalin, nicht einheitliche 1- bzw. 1,4-Derivate sind, sondern Isomerengemische darstellen. Die hergestellten isomerenfreien Verbindungen und deren Abkömmlinge zeigen durchwegs höhere Schmelzpunkte.

Der Vollständigkeit halber ist auf ähnliche Weise aus *1,5-Diacetyl-naphthalin*[13] das bisher nicht beschriebene *1,5-Diäthyl-naphthalin* vom Schmp. 40°[7] hergestellt worden, dessen Pikrat bei 99° schmilzt.

Experimenteller Teil[14].

Acetyl-naphthalin[15]. 400 g *Naphthalin* wurden in 1 l Schwefelkohlenstoff gelöst, unter Rühren allmählich 700 g Aluminiumchlorid eingetragen und 1 Std. heftig gerührt, damit sich kein Bodensatz bildet. Dann wurden unter Eiskühlung innerhalb von 10 Min. $^1/_2$ l Acetylchlorid zugegeben, wobei sich die anfangs rote Anlagerungsverbindung grün färbt. Nach 2- bis 3stünd. Rühren wurde die feste Doppelverbindung abgesaugt, zwischen Filtrierpapier abgepreßt und unter Zusatz von Kohlensäureschnee in 2 kg Eis eingetragen. Das abgeschiedene Öl wurde abgetrennt, die wäßr. Anteile mit Tetrachlorkohlenstoff ausgeschüttelt, Öl und Extrakt vereinigt, mit Wasser gewaschen und mit Soda getrocknet. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand im Vak. destilliert. Es wurden erhalten: 56 g Naphthalin und 418 g *Acetyl-naphthalin* ($Sdp._{10}$: 163°), das sind 91% d. Th.

Nach längerem Stehen der festen Anlagerungsverbindung entstand ein zähflüssiges, schwer filtrierbares Produkt, aus dem z. B. nach 12stünd. Stehen nur mehr 35% d. Th. an 1-Acetyl-naphthalin erhalten wurden.

1- und 2-Äthyl-naphthalin. Die Ausbeuten bei der *Clemmensen*-Reduktion betrugen 30 bis 50%[6], nach dem vereinfachten *Wolff-Kishner*-Verfahren wurden 88% d. Th. erhalten[7].

Modellmischungen von *1-* und *2-Äthyl-naphthalin* zeigten bei einem Gehalt von 80% 1-Derivat den Schmp. — 20° und bei einem Gehalt von 57% den Schmp. — 35°, woraus für das Produkt von *F.* u. *H.* (Schmp. — 28°) ein Gehalt von 70 bis 80% 1-Äthyl-naphthalin folgt. — Die bei

[12] *E. F. Bradbrook* und *R. P. Linstead*, J. chem. Soc. London **1936**, 1742.

[13] *G. Lock*, Mh. Chem. **81**, 850 (1950).

[14] Mitbearbeitet von *E. Haupt*.

[15] Die Herstellung von Acetyl-naphthalin wurde von *G. Gergely* ausgearbeitet.

14,5° bestimmten Brechungsindizes für 1- und 2-Äthyl-naphthalin waren 1,6095 bzw. 1,6025, für das Produkt von *F.* u. *H.* 1,6084.

%-Gehalt des Gemisches an 1-Äthyl-naphthalin	100	82,6	62,5	56,9	37,5	14,2	0
Brechungsindizes (14,5°)	1,6095	..85	..64	..58	..43	..29	..25

Aus diesen Angaben folgt ebenfalls ein Gehalt von etwa 80% 1-Äthyl-naphthalin.

1-Äthyl-4-acetyl-naphthalin. Es zeigte den Sdp.$_{10}$: 182°. Beim Abkühlen einer gesättigten Lösung in Leichtbenzin wurden Kristalle vom Schmp. — 18° erhalten.

Pikrat. Schmp. 75,5° (nach *F.* u. *H.*: 72 bis 73°), Ausbeute 98% d. Th.

$C_{20}H_{17}O_8N_3$ (427,35). Ber. N 9,83. Gef. N 9,91.

Semicarbazon. Schmp. 194° (nach *F.* u. *H.*: 186 bis 187°), Ausbeute 60% d. Th.

$C_{15}H_{17}ON_3$ (255,31). Ber. N 16,47. Gef. N 16,32.

Oxim. Ein Gemenge von 0,5 g Keton, 3 g Hydroxylaminhydrochlorid, 2 g Soda und 7 ccm Alkohol wurde am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach Eingießen in Wasser wurde das Reaktionsprodukt aus Alkohol kristallisiert: farblose Nadeln vom Schmp. 120,5°.

$C_{14}H_{15}ON$ (213,27). Ber. N 6,57. Gef. N 6,06.

1,4-Dicyan-naphthalin. a) Aus *1,4-Dibrom-naphthalin.* 28,6 g (0,1 Mol) dieser Verbindung wurden mit 50 g Kupfer(I)-cyanid und 200 ccm Chinolin 24 Stdn. zum Kochen erhitzt. Das beim Erkalten zu einer harten Kristallmasse erstarrte Produkt wurde durch Destillation mit Wasserdampf vom Chinolin befreit. Der Rückstand wurde mit Salzsäure versetzt, filtriert und mit Alkohol ausgekocht: 11,2 g vom Schmp. 200° (63% d. Th.). Durch Umlösen aus Essigsäure unter Zusatz von Kohle wurden gelbliche Nadeln von *1,4-Dicyan-naphthalin* vom Schmp. 209° erhalten.

b) Aus *Naphthionsäure.* 90 g Natrium-naphthionat wurden nach den Angaben von *Erdmann*[16] diazotiert und das abfiltrierte Diazoniumsalz bei 50 bis 60° mit einer Kupfer(I)-cyanidlösung umgesetzt. Durch Aussalzen mit Kochsalz wurden 110 g *1-cyan-naphthalin-4-sulfosaures Natrium* erhalten, das, in 3 Teilen mit der doppelten Menge Kaliumferro-cyanid gemischt, im Vak. auf 360 bis 400° erhitzt wurde, wobei 31,2 g Sublimat übergingen. Durch Auskochen des letzteren mit 800 ccm Alkohol wurden nach dem Erkalten 12,2 g *1,4-Dicyan-naphthalin* vom Schmp. 210° erhalten, aus der Mutterlauge konnten noch weitere 16 g vom Schmp. 208° gewonnen werden.

1,4-Naphthalin-dicarbonsäure. 1 g *1,4-Dicyan-naphthalin* wurde mit 2 ccm Wasser und 6 ccm konz. Schwefelsäure im Ölbade auf 170 bis 180° erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde der Niederschlag mit Sodalösung behandelt, mit Kohle gekocht und filtriert. Nach dem Ansäuern wurde die Fällung aus Essigsäure umkristallisiert: 0,85 g *1,4-Naphthalin-dicarbonsäure* vom Schmp. 325° (korr.) (74% d. Th.)[17].

1,4-Diacetyl-naphthalin. 11 g *1,4-Dicyan-naphthalin* wurden in 200 ccm Benzol heiß gelöst, zu einer Methylmagnesiumjodidlösung (aus 5 g Mg,

[16] Liebigs Ann. Chem. 275, 226 (1894).

[17] *G. Lock* und *R. Schneider*, Ber. dtsch. chem. Ges. 84, 637 (1951), Fußnote 12.

27 g Methyljodid und 50 ccm Äther) hinzugegeben und 20 Stdn. auf 120 bis 130° (im Bade) erhitzt. Nach dem Zersetzen mit verd. Salzsäure wurde ausgeäthert, der ölige, langsam kristallisierende Rückstand (12 g) im Vak. destilliert und das Destillat aus Methanol umkristallisiert.

$C_{14}H_{12}O_2$ (212,1). Ber. C 79,24, H 5,66. Gef. C 79,09, H 5,70.

1,4-Diacetyl-naphthalin bildet farblose Nadeln vom Schmp. 91° und $Sdp._{13}$: 218 bis 222°. Es ist leicht lösl. in Benzol, Äther und heißem Alkohol, schwer lösl. in kaltem Alkohol.

Dioxim. Schmp. 220° (aus verd. Alkohol).

$C_{14}H_{14}O_2N_2$ (242,1). Ber. N 11,57. Gef. N 11,82.

1,4-Diäthyl-naphthalin. a) Aus *1-Äthyl-4-acetyl-naphthalin.* 0,75 g dieses Ketons wurden mit 7,5 ccm Hydrazinhydrat 1 Std. am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit 20 g gepulvertem KOH bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung erhitzt. Das Destillat wurde im Vak. neuerlich destilliert ($Sdp._{12}$: 150°); Schmp. 16°. Durch Ausfrieren einer gesättigten methylalkohol. Lösung wurde *1,4-Diäthyl-naphthalin* vom Schmp. 20° (88% d. Th.) erhalten.

b) Aus *1,4-Diacetyl-naphthalin.* 4,24 g dieses Diketons wurden wie oben mit 5 ccm Hydrazinhydrat und 25 g KOH umgesetzt. Durch Lösen in Wasser, Ausäthern, Trocknen und Vakuumdest. wurden 3 g *1,4-Diäthyl-naphthalin* vom $Sdp._{18}$: 162 bis 164° als gelbliche, ölige Flüssigkeit erhalten (82%), die beim Erkalten erstarrte (Schmp. 18°). Durch Kristallisation konnte der Schmp. auf 20° erhöht werden.

$C_{14}H_{16}$ (184,27). Ber. C 91,25, H 8,75. Gef. C 91,37, H 8,73.

Pikrat. Auf übliche Weise wurden durch Kristallisation aus Methanol hellgelbe Nadeln vom Schmp. 95° erhalten. Ein Mischschmp. mit dem bei 99° schmelzenden Pikrat des 1,5-Diäthyl-naphthalins zeigte deutliche Erniedrigung auf etwa 75 bis 85°.

$C_{20}H_{19}O_7N_3$ (413). Ber. N 10,17. Gef. N 10,30.

1,5-Diäthyl-naphthalin. 5,3 g ($^1/_{40}$ Mol) *1,5-Diacetyl-naphthalin*[13] wurden analog dem 1,4-Isomeren mit Hydrazinhydrat und KOH umgesetzt. Der erhaltene Ätherrückstand wurde im Vak. destilliert, $Sdp._{13}$: 150 bis 153°, wobei 3,1 g einer farblosen Kristallmasse vom Schmp. 38° erhalten wurden. Durch Kristallisation aus Methanol konnte der Schmp. auf 40° erhöht werden.

$C_{14}H_{16}$ (184,27). Ber. C 91,25, H 8,75. Gef. C 91,28, H 8,66.

Pikrat. Aus äthylalkohol. Lösung wurden orangegelbe Kristalle vom Schmp. 99° erhalten (Ausbeute 85% d. Th.).

$C_{20}H_{19}O_7N_3$ (413). Ber. N 10,17. Gef. N 9,85.

Zur Kenntnis der Sulfosäureester.

VII. Über die Alkylierung von Sulfamiden.

Von

D. Klamann, G. Hofbauer und **F. Drahowzal.**

Aus dem Institut für organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 24. April 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Mai 1952.)

Die Alkylierung von Ammoniak oder Aminen führt auch bei Verwendung von Sulfosäureestern zu einem Gemisch von primärer, sekundärer, tertiärer und eventuell quaternärer Verbindung[1]. Soweit eine Trennung der Produkte durch Destillation u. dgl. möglich ist, lassen sich auf diese Weise auch höhere sekundäre und tertiäre Amine gewinnen[2], jedoch sind die Ausbeuten an dem gewünschten Produkt meist nicht sehr groß.

In der Absicht, durch Alkylierung von Sulfamiden und anschließende Verseifung einheitliche primäre und sekundäre Amine zu gewinnen[3], haben wir zunächst die Alkylierung der Sulfamide mit p-Toluolsulfosäureestern studiert. Bei der Verwendung von Sulfosäureestern konnte erwartet werden, daß auch die Einführung hoher Alkylreste glatt durchführbar sein würde[4].

Z. Földi[5] hat Benzolsulfamid mit Allyl-p-toluolsulfonat umgesetzt, trotz umständlicher Arbeitsweise aber ein Gemisch von Mono- und Diallylverbindung erhalten. *J. Halberkann*[5] weist auf die Möglichkeit hin, bei der Alkylierung von Sulfaniliden die Dialkylsulfate durch den Methyl- und

---

[1] Diesbezügliche Literatur vgl. Diplomarbeit *G. Hofbauer*, Technische Hochschule Wien (1951/52) und *F. Drahowzal* und *D. Klamann*, Mh. Chem. **82**, 452 (1951), Fußnote 1.

[2] *F. Drahowzal* und *D. Klamann*, Ö. P. 170857 vom 15. 9. 1951.

[3] Vgl. hierzu auch *F. Wessely* und *W. Swoboda*, Mh. Chem. **82**, 621 (1951).

[4] Vgl. hierzu frühere Mitteilungen: Mh. Chem. **82**, 588, 594, 970 (1951); **83**, 463 (1952).

[5] *Z. Földi*, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 1535 (1922). — *J. Halberkann*, ebenda **54**, 1665 (1921); **55**, 3074 (1922).

Äthylester der p-Toluolsulfosäure zu ersetzen. Anderseits haben *J. Kenyon* und Mitarbeiter[6] vergeblich versucht, d-β-Butyl-p-toluolsulfonat in Gegenwart von Kaliumkarbonat mit p-Toluolsulfamid in alkoholischer Lösung zur Reaktion zu bringen.

Abgesehen von diesen Arbeiten sind Sulfanilide nahezu ausschließlich mit Dialkylsulfaten[7], N-Alkylsulfamide und unsubstituierte Sulfamide mit Alkylhalogeniden[8] umgesetzt worden. Es wurde sogar festgestellt, daß eine Dialkylierung von Sulfamiden mit Dialkylsulfaten nicht zu erreichen sei[9]. Ganz allgemein finden sich aber fast nur Angaben über Methylierungen und Äthylierungen von N-Alkyl- und N-Arylsulfamiden. Weiterhin geben alle Autoren wohl experimentelle Details, jedoch (mit Ausnahme von *F. Ullmann*[7]) keine Ausbeuteangaben[1].

Während bisher Alkylierungen von Sulfamiden mit Sulfosäureestern[5, 6] nur in organischen Lösungsmitteln versucht wurden, haben wir mit Erfolg wäßrige Natronlauge als Reaktionsmedium verwendet. Erwartungsgemäß bereitete auch die Einführung hoher Alkylreste bei dieser Arbeitsweise keine Schwierigkeiten[4].

Die N-Alkyl-p-toluolsulfanilide wurden auf die im experimentellen Teil beschriebene Weise sofort nahezu schmelzpunktsrein gewonnen (vgl. Tabelle 1). Die Produkte mit niederem Alkylrest ließen sich aus Petroläther, die mit höherem Alkyl besser aus Alkohol umkristallisieren.

Um die N-Alkylsulfaniliddarstellung weiter zu vereinfachen, wurde ein von *F. Ullmann*[7] bei der Alkylierung mit Dimethylsulfat angewandtes Verfahren auf die p-Toluolsulfosäureester übertragen, wobei dessen Anwendbarkeit für höhere Alkylierungen aufgezeigt werden konnte. Das Sulfanilid wurde diesfalls nicht als solches isoliert, sondern sofort nach seiner Darstellung alkyliert. Die Ausbeuten bei diesem Verfahren waren ebenfalls sehr gut (vgl. Tabelle 2); die Produkte fielen jedoch zunächst nicht ganz so rein an wie bei der Alkylierung eines gesondert dargestellten Anilids.

---

[6] *J. Kenyon, H. Phillips* und *V. P. Pittman*, J. chem. Soc. London **1935**, 1072.

[7] *F. Ullmann*, Liebigs Ann. Chem. **327**, 107 (1903). — *J. Halberkann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 3074 (1922). — *C. M. Suter*, The organic chemistry of Sulfur, Tetracovalent Sulfur Compounds, J. Wiley a. Sons, New York, 3. Aufl., 1948, S. 575.

[8] *O. Hinsberg* und Mitarbeiter, Liebigs Ann. Chem. **265**, 178 (1891); **272**, 229 (1892); **287**, 221 (1895); **340**, 110 (1905). — *C. Howard* und *W. Marckwald*, Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 2031 (1899). — *H. Lechner* und *F. Graf*, Liebigs Ann. Chem. **445**, 67 (1925). — *K. Ziegler* und *P. Orth*, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1867 (1933). — *H. Peacock* und *V. C. Dutta*, J. chem. Soc. London **1934**, 1303. — *J. M. Janbikow*, Chem. Zbl. **1939 I**, 4951. — *C. M. Suter*, l. c. — Über die Darstellung von Aza- und Diaza-cycloalkanen durch Alkylierung von Sulfamiden vgl. *A. Müller* und Mitarbeiter, Mh. Chem. **83**, 386 (1952).

[9] *W. Marckwald* und *A. v. Droste-Hülshoff*, Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 3261 (1898); D. R. P. 105870 vom 1. 12. 1897.

Tabelle 1. Alkylierung von p-Toluolsulfanilid mit p-Toluolsulfosäureestern.

p-Toluolsulfanilid	Einsatzmengen in Mol[10]	Reaktions- Temp. °C	Reaktions- Zeit Min.	Ausbeute % d. Th.	Nicht umgesetztes Sulfanilid in %	Schmp. des N-Alkylsulfanilids °C
Mit 10%iger Natronlauge.						
N-Methyl.....	0,1	58—62	30	92,0	1,2	95
N-Äthyl.....	0,3	100	120	94,8	4,3	87—88
Mit 20%iger Natronlauge.						
N-n-Butyl....	0,1	110	120	93,4	7,5	53—54
N-n-Octyl	0,1	125—135[11]	80	92,2	6,3	42,5
N-n-Dodecyl..	0,1	125—135[11]	110	91,3	4,5	53

Tabelle 2. Darstellung von N-Alkyl-p-toluolsulfaniliden mit p-Toluolsulfosäureestern ohne Isolierung des Sulfanilids vor der Alkylierung.

p-Toluolsulfanilid	Einsatzmengen in Mol[12]	Sulfochloridzugabe Temp. °C	Sulfochloridzugabe Zeit Min.	Esterzugabe Temp. °C	Esterzugabe Zeit Min.	Ausrühren Temp. °C	Ausrühren Zeit Min.	Ausbeute % d. Th.
N-Methyl ..	0,1	32—34	10	65	10	65	30	95,0
N-Äthyl ...	0,05	17—25	20	35	—	135[11]	120	78,2
N-n-Octyl..	0,05	25—30	10	40	—	135[11]	120	86,1

Die Alkylierung von N-Alkylsulfamiden wurde am Beispiel des N-Äthyl-p-toluolsulfamids untersucht. Obwohl dieses Sulfamid in wäßriger Natronlauge etwas schwerer löslich ist als die N-Phenylverbindung, ließ es sich in analoger Weise ebenfalls vorzüglich alkylieren (vgl. Tabelle 3). Es wurden so erstmalig das N-n-Propyl-, -n-Butyl- und -n-Octyläthyl-p-toluolsulfamid dargestellt und das als Öl beschriebene[13] N-Methyläthyl-p-toluolsulfamid zur Kristallisation gebracht (Schmp. 28°).

Beim p-Toluolsulfamid selbst wurde sowohl Mono- als auch Dialkylierung versucht. Die Dialkylierung (vgl. Tabelle 4) ergab einheitliche Produkte in guter Ausbeute. Hier wurden das N-Di-n-butyl- und N-Di-n-dodecyl-p-toluolsulfamid erstmalig dargestellt. Mit der Länge des eingeführten Alkylrestes steigt die Löslichkeit in Petroläther, während die

[10] Es wurden stets äquimolare Mengen eingesetzt.

[11] Ölbadtemperatur.

[12] Die angegebenen Mengen beziehen sich auf Anilin, Sulfochlorid und den betreffenden Ester. Natronlauge wurde in doppelter Menge eingesetzt (vgl. im experimentellen Teil).

[13] *H. Lechner* und *F. Graf*, l. c.

in Alkohol absinkt. Der Temperaturkoeffizient ist bei beiden Medien groß.

Tabelle 3. Alkylierung von N-Äthyl-p-toluolsulfamid mit p-Toluolsulfosäureestern.

Äthyl-p-toluolsulfamid	Einsatzmengen in Mol[10]	Reaktions- Temp. °C	Reaktions- Zeit Min.	Ausbeute % d. Th.	Schmp. °C	Refraktion n_D^{20}
Mit 10%iger Natronlauge.						
N-Methyl.....	0,1	100	110	94,2	28	—
N-Äthyl.....	0,1	100	130	89,5	63	—
Mit 20%iger Natronlauge.						
N-n-Propyl	0,1	110	105	94,0	—	1,5195
N-n-Butyl	0,1	110	120	91,7	—	1,5158
N-n-Octyl	0,15	110	100	92,1	—	1,5042

Tabelle 4. Dialkylierung von p-Toluolsulfamid mit p-Toluolsulfosäureestern.

p-Toluolsulfamid	Einsatzmengen in Mol: Sulfamid	NaOH	Ester	Reaktions- Temp. °C	Reaktions- Zeit Min.	Ausbeute % d. Th.
N-Dimethyl....	0,1	0,2[14]	0,2	100	120	76,8
N-Di-n-butyl...	0,1	0,2[15]	0,2	110	120	69,9
N-Di-n-dodecyl.	0,1	0,2[15]	0,2	115	130	77,3

Die Versuche, das p-Toluolsulfamid in wäßriger Natronlauge zu monoalkylieren, gaben stets ein Gemisch von nicht umgesetztem Sulfamid, N-Alkyl- und N-Dialkyl-p-toluolsulfamid. Nach einem Patent der Farbwerke vorm. *F. Bayer*[16] können Sulfamide monoalkyliert werden, wenn diese vorher mit Soda od. dgl. behandelt wurden. Dieses Verfahren konnten wir mit Erfolg auch bei der Alkylierung mit Hilfe von Sulfosäureestern heranziehen und so eine weitgehende Monoalkylierung erreichen (siehe Tabelle 5).

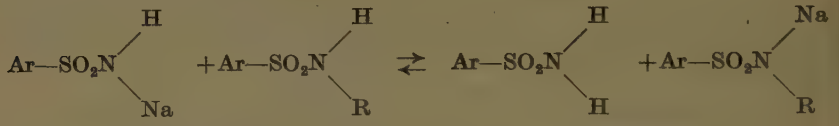
Nach dem genannten Patent[16] soll in freien Sulfamiden durch schwache Alkalien nur *ein* Wasserstoffatom durch Natrium ersetzbar sein. Da aber doch geringfügige Dialkylierung eintrat, müßte entweder auch in sodaalkalischer Lösung teilweiser Ersatz des zweiten Wasserstoffatoms durch Natrium oder direkte Substitution dieses Wasserstoffatoms durch eine Alkylgruppe erfolgt sein. Weiterhin könnte das Mononatriumsulf-

[14] In 10%iger wäßr. Lösung.
[15] In 20%iger wäßr. Lösung.
[16] D. R. P. 346810 vom 17. 12. 1920.

Tabelle 5. Monoalkylierung von p-Toluolsulfamid mit p-Toluolsulfosäureestern.

p-Toluol-sulfamid	Einsatzmengen in Mol			Reaktions-		Ausbeute bez. auf Ester	
	Soda	Sulfamid	Ester	Temp. °C	Zeit Min.	Mono-produkt % d. Th.	Diprodukt % d. Th.
N-Methyl..	0,2	0,11	0,1	135[11]	120	70,3	10,2
N-Äthyl...	0,1	0,06	0,05	135[11]	180	85,7	5,4
N-n-Butyl.	0,1	0,06	0,05	135[11]	240	65,4	3,1

amid mit bereits entstandener N-Alkylverbindung folgendes Gleichgewicht ausbilden bzw. diese N-Monoalkylverbindung ihrerseits doch geringfügig mit Soda reagieren.



Ar = Aryl, R = Alkyl.

Auch durch ein derart bedingtes Auftreten der Natriumverbindung des N-Alkylsulfamids würde die beobachtete Dialkylierung erklärt werden, doch spricht der glatte Verlauf des von uns nachstehend beschriebenen Trennungsverfahrens von Sulfamiden gegen letztere Annahme[17]. Gerade die Fähigkeit des freien p-Toluolsulfamids, im Gegensatz zum N-Alkylsulfamid mit Soda noch ein Mononatriumsalz zu bilden, ermöglichte uns, ein Verfahren zur Trennung eines Gemisches von Sulfamid und dessen N-Mono- und -Dialkyl- bzw. -arylderivaten auszuarbeiten. Bei der Trennung der N-Mono- und -Dialkyl- bzw. -arylsulfamide stellten wir hierbei fest, daß auch die niederen Monoprodukte selbst aus stark alkalischer Lösung auszuäthern sind. Es empfahl sich daher bei flüssig anfallenden Gemischen, die Ätherunlöslichkeit des Natriumsalzes der Monoverbindung zur Abscheidung desselben heranzuziehen[18].

Der prinzipielle Gang der Trennung ist folgender: Das Gemisch der drei Komponenten wird mit einer heiß gesättigten Sodalösung einige Stunden am Rückflußkühler gekocht. Bei diesem Vorgang wird das freie Sulfamid als Natriumsalz gelöst und kann von den beiden ungelösten Alkyl- bzw. Arylderivaten durch Filtration getrennt und im Filtrat durch Ansäuern und gegebenenfalls Einengen rein gewonnen werden. Die beiden Alkyl- bzw. Arylverbindungen werden dann am besten mit Natronlauge gekocht und die ungelöste Diverbindung abfiltriert. Hierbei ist vor allem beim

[17] An entsprechenden Untersuchungen, die zur Entscheidung zwischen den genannten Möglichkeiten des Reaktionsverlaufes führen sollen, wird gearbeitet.

[18] *O. Hinsberg* und *J. Kessler*, Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 906 (1905).

Arbeiten mit N-Alkylsulfamiden zu beachten, daß eine genügende Menge wäßriger Lauge verwendet wird, da sonst das in der Kälte weniger lösliche Natriumsalz des Monoalkylproduktes beim Abkühlen wieder ausfallen kann.

Aus dem oben genannten Grunde ist die Trennung flüssiger Produkte etwas schwieriger. Beim Ausäthern der jeweils ungelösten Komponente werden unweigerlich beträchtliche Mengen des in der alkalischen Phase gelösten Produktes miterfaßt. Erst durch mehrmaliges Ausschütteln der ätherischen Lösung mit Lauge kann das Verteilungsgleichgewicht im günstigen Sinne beeinflußt werden. Oder aber man löst in absol. Äther und fällt das N-Monoalkylsulfamid mit Natrium als Salz aus und filtriert[18].

Eigene Versuche mit Dimethylsulfat bestätigten die eingangs erwähnte Beobachtung von *Marckwald* und *v. Droste-Hülshoff*[9]. Auch wir erhielten kein N-Dimethyl-p-toluolsulfamid, sondern lediglich die Monomethylverbindung. Demgegenüber ergaben die p-Toluolsulfosäureester mit Sulfamid gleich den Halogenalkylen leicht Dialkylierung. Dies dürfte darauf hindeuten, daß die Sulfosäureester (soweit sie alkylierend wirken) in ihrer Reaktionsfähigkeit wohl den Dialkylsulfaten, in ihrer Reaktionsweise aber eher den Alkylhalogeniden nahestehen. Weitere Untersuchungen über diese von uns schon lange gehegte Vermutung sind im Gange.

Über die Gewinnung von reinen Aminen durch Verseifung der dargestellten p-Toluolsulfamide wird in Kürze gesondert berichtet.

Experimenteller Teil[19].

a) Darstellung der p-Toluolsulfamide.

p-Toluolsulfanilid. 100 g Anilin (1,075 Mol) wurden mit 20 ccm Wasser versetzt und dann unter Rühren bei 35 bis 42° innerhalb 30 Min. 205 g p-Toluolsulfochlorid (1,075 Mol) und 820 ccm 10%ige Natronlauge (2,27 Mol) hinzugefügt. Nach dem Erkalten wurde vom gebildeten Di-p-toluolsulfonylanilin abfiltriert, das Filtrat mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure (1 : 1) tropfenweise unter Schütteln angesäuert. Das feinflockige, sehr reine Sulfanilid wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 258 g, das sind 97% d. Th.; Schmp. 103°. Disulfonylverbindung: 5,05 g (2,34%); Schmp. 184°.

N-Äthyl-p-toluolsulfamid. 69 g einer 33%igen wäßr. Äthylaminlösung (0,5 Mol) wurden unter Rühren und Kühlung bei 30 bis 40° mit 95 g p-Toluolsulfochlorid (0,5 Mol) und 200 g einer 20%igen NaOH versetzt und noch 30 Min. gerührt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser und HCl (1 : 1) versetzt, filtriert, gewaschen und getrocknet. Ausbeute 94,7 g, das sind 95% d. Th.; Schmp. 66°.

p-Toluolsulfamid. 200 ccm 25%iger Ammoniak (2,6 Mol) wurden bei 55 bis 62° in 40 Min. mit 190 g p-Toluolsulfochlorid (1 Mol) unter Rühren versetzt, 1 Std. ausgerührt, filtriert, gewaschen und getrocknet. Ausbeute 153,3 g, das sind 89,7% d. Th.; Schmp. 137°.

[19] Nähere Angaben in der Diplomarbeit *G. Hofbauer*, Technische Hochschule Wien (1951/52).

b) Alkylierung des p-Toluolsulfanilids und N-Äthylsulfamids und Dialkylierung des p-Toluolsulfamids.

Die Alkylierungen des Anilids und N-Äthylamids, wie auch die Dialkylierungen des Sulfamids wurden in der gleichen Arbeitsweise durchgeführt, die durch nachfolgendes Beispiel beschrieben sei.

N-Äthyl-p-toluolsulfanilid. 74 g p-Toluolsulfanilid (0,3 Mol) wurden in 108 ccm 10%iger NaOH (0,3 Mol) gelöst und nach Zugabe von 60 g Äthyl-p-toluolsulfonat (0,3 Mol) unter Rühren am Rückflußkühler 2 Stdn. auf 100° erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde unter Rühren erkalten und das Äthylsulfanilid erstarren gelassen. Danach wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 78,3 g (94,8% d. Th.); Schmp. 88°. Im Filtrat konnten nach Ansäuern mit HCl 3,2 g nicht umgesetztes Sulfamid (4,3% des Einsatzes) wiedergewonnen werden.

Fiel das Produkt flüssig an, so wurde ausgeäthert. In Anbetracht der hierbei auftretenden Schwierigkeiten wurde diesfalls die im theoretischen Teil beschriebene Trennung der Produkte vorgenommen (vgl. auch unter e).

Bezüglich der Reaktionsbedingungen und Ausbeuten bei den anderen Alkylierungen vgl. die Tabellen 1, 3 und 4. Die Konstanten und Analysendaten der erstmalig dargestellten Produkte vgl. in Tabelle 6.

Tabelle 6. Konstanten und Analysendaten der erstmalig dargestellten p-Toluolsulfamide.

p-Toluolsulfamid	Formel	Molekulargewicht	Schmp. °C	Refraktion n_D^{20}	Schwefel ber.	Schwefel gef.
N-Methyläthyl[20] ...	$C_{10}H_{15}O_2NS$	213,29	28	—	15,03	15,07
N-n-Propyläthyl ..	$C_{12}H_{19}O_2NS$	241,34	—	1,5195	13,28	13,40
N-n-Butyläthyl ...	$C_{13}H_{21}O_2NS$	255,37	—	1,5158	12,55	12,41
N-n-Octyläthyl....	$C_{17}H_{29}O_2NS$	311,47	—	1,5042	10,29	10,37
N-Di-n-butyl	$C_{15}H_{25}O_2NS$	283,42	—	1,5085	11,31	11,43
N-Di-n-dodecyl ...	$C_{31}H_{57}O_2NS$	507,83	43	—	6,31	6,26

c) Darstellung von N-Alkyl-p-toluolsulfaniliden mit p-Toluolsulfosäureestern ohne Isolierung des Sulfanilids vor der Alkylierung.

N-Methyl-p-toluolsulfanilid. 9,3 g Anilin (0,1 Mol) wurden mit 2 ccm Wasser und dann bei 32 bis 34° innerhalb 10 Min. unter Rühren mit 19 g p-Toluolsulfochlorid (0,1 Mol) und 76 ccm 10%iger NaOH (0,2 Mol) versetzt. Danach wurden bei 65° 18,6 g Methyl-p-toluolsulfonat (0,1 Mol) eingetragen und das Reaktionsgemisch 30 Min. bei 65° ausgerührt. Die Aufarbeitung des Produktes geschah wie bei den oben beschriebenen Alkylierungen. Ausbeute 24,8 g N-Methyl-p-toluolsulfanilid (95% d. Th.); Schmp. 93°.

Bezüglich der Reaktionsbedingungen und Ausbeuten der weiteren analog durchgeführten Versuche siehe Tabelle 2. Bei der Octylierung wurde 20%ige Lauge eingesetzt.

d) Monoalkylierungen von p-Toluolsulfamid.

Beim Umsatz von 0,1 Mol p-Toluolsulfamid in 36 ccm 11,8%iger NaOH (0,1 Mol) mit 0,1 Mol Methyl-p-toluolsulfonat wurden zirka 40% Monomethyl-

[20] Erstmalig kristallisiert erhalten.

sulfamid und 23% Dimethylsulfamid erhalten und der Rest des nicht umgesetzten Sulfamids größtenteils wiedergewonnen. Um eine weitgehende Monoalkylierung bei günstigem Umsatz zu erzielen, wurde folgendes Verfahren ausgearbeitet:

N-Monomethyl-p-toluolsulfamid. Zur heiß gesättigten Lösung von 21,2 g wasserfreiem Natriumkarbonat (0,2 Mol) in 25 ccm Wasser wurden 19 g p-Toluolsulfamid (0,11 Mol) gegeben und bis zur vollständigen Lösung am Rückflußkühler gekocht, dann 18,6 g Methyl-p-toluolsulfonat (0,1 Mol) zugesetzt, unter Rühren 2 Stdn. gekocht, erkalten gelassen, mit Wasser versetzt und filtriert. Aus dem Filtrat konnten durch Ansäuern 1,4 g nicht umgesetztes Sulfamid (7,3% des Einsatzes) rückgewonnen werden. Zur Reindarstellung wurde das Reaktionsprodukt mit überschüssiger NaOH gekocht, vom ungelösten Dimethylsulfamid abfiltriert und das Filtrat mit HCl (1 : 1) angesäuert. Die so erhaltenen 13 g N-Monomethyl-p-toluolsulfamid (70,3% d. Th.) waren nahezu rein; Schmp. 77°. Es wurden 2,0 g N-Dimethyl-p-toluolsulfamid (10% d. Th.) vom Schmp. 86,5° als Nebenprodukt erhalten.

Die weiteren Monoalkylierungen wurden analog durchgeführt (vgl. Tabelle 5).

e) Trennung von p-Toluolsulfamid und seinen N-Mono- und -Dialkyl- bzw. -arylderivaten.

Es seien hierzu folgende Beispiele angeführt:

Trennung von festen Sulfamiden. 10 g eines Gemisches aus gleichen Teilen p-Toluolsulfamid, N-Monomethyl- und N-Dimethyl-p-toluolsulfamid wurden mit 50 ccm heiß gesättigter Natriumkarbonatlösung 3 Stdn. am Rückflußkühler gekocht, erkalten gelassen, filtriert und der Rückstand mit Wasser gewaschen. Das Filtrat wurde angesäuert und das ausgeschiedene p-Toluolsulfamid abfiltriert und getrocknet. Es wog 3,21 g; Schmp. 136°.

Der obige Filterrückstand wurde mit 25 ccm 10%iger NaOH 30 Min. am siedenden Wasserbad unter Rühren erhitzt und nach dem Erkalten das ungelöste Dimethylsulfamid abfiltriert, gewaschen und getrocknet; 3,14 g; Schmp. 86°. Das Filtrat wurde angesäuert und das freigesetzte N-Monomethyl-p-toluolsulfamid ebenfalls filtriert, gewaschen und getrocknet; 3,27 g; Schmp. 77°.

Fielen die in dieser Weise isolierten Sulfamide nicht sofort schmelzpunktsrein an, so wurde das Erhitzen mit Sodalösung bzw. Natronlauge noch einmal wiederholt. Spätestens nach einer solchen zweiten Behandlung wurden alle untersuchten Sulfamide schmelzpunktsrein erhalten.

Trennung von flüssigen Sulfamiden. Methode I. 12 g rohes N-n-Propyläthyl-p-toluolsulfamid wurden mit 20 ccm 10%iger NaOH 30 Min. unter Rühren am Wasserbad erhitzt, erkalten gelassen und mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde 5mal mit Lauge geschüttelt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers wurden 11,20 g reines n-Propyläthylsulfamid gewonnen; n_D^{20}: 1,5195. Aus der alkalischen Lösung fiel nach dem Ansäuern kein N-Äthyl-p-toluolsulfamid aus.

Methode II. 12 g des gleichen N-n-Propyläthyl-p-toluolsulfamids wurden in 50 ccm absol. Äther gelöst und unter Schütteln mit überschüssigem Natrium versetzt. Es trat Abscheidung der Natriumverbindung des N-Äthylsulfamids ein, die nach zirka 8 Stdn. Stehen 3 bis 4 Stdn. am Rückflußkühler gekocht, abfiltriert und mit absol. Äther gewaschen wurde. Nach Abdampfen des

Äthers wurden diesfalls 11,27 g reines Propyläthylsulfamid erhalten; n_D^{20}: 1,5195. Nach Zersetzen des überschüssigen Natriums im Filterrückstand mit etwas Alkohol, Zugabe von Wasser und Mineralsäure konnte 0,4 g N-Äthyl-p-toluolsulfamid isoliert werden; Schmp. 66°.

Zusammenfassung.

Die Alkylierung von Sulfamiden mit Hilfe von Sulfosäureestern wurde studiert, um auf dem Wege über diese Verbindungen zu reinen primären und sekundären Aminen zu gelangen. Sowohl die Mono- und Dialkylierung von p-Toluolsulfamid als auch die Alkylierung des p-Toluolsulfanilids und des N-Äthyl-p-toluolsulfamids ließen sich in dieser Weise selbst bei hohen Alkylresten glatt mit sehr guten Ausbeuten durchführen. Zur Alkylierung des Sulfanilids wird ein vereinfachtes Verfahren beschrieben.

In diesem Zusammenhang wird weiterhin über eine günstige Methode zur Trennung von Sulfamiden und deren N-Mono- und N-Dialkyl- bzw. -arylprodukten berichtet.

Die Wärmeleitfähigkeit von Gasen bei niederen Drücken.

Von

H. Wirth und A. Klemenc.

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 24. April 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Mai 1952.)

Die Wärmeleitfähigkeit von Gasen ist bekanntlich bei Drücken, bei denen die mittlere freie Weglänge mit den Gefäßdimensionen vergleichbar ist, dem Druck proportional, während sie bei höheren Drücken annähernd druckunabhängig wird. Für ein ideales einatomiges Gas ergibt sich auf Grund der kinetischen Gastheorie für den Bereich niederer Drücke folgende Formel:

$$\lambda = \frac{3\,p}{8} \cdot \sqrt{\frac{3\,R}{MT}}.$$

Hierin bedeuten: λ die Wärmeleitfähigkeit, p den Druck, M das Molekulargewicht, R die Gaskonstante und T die absol. Temperatur. Für nichtideale, mehratomige Gase kommt man mit der obigen Formel nicht aus; man muß den Wärmetransport infolge der Schwingungsenergie der Molekel berücksichtigen und den Wärmeübergang von der Gefäßwand auf die Gasmolekel durch eine empirische Konstante (den Akkommodationskoeffizienten) in Rechnung setzen. Ein Vergleich zwischen Experiment und theoretischer Berechnung ist daher nicht möglich. Mißt man aber die Wärmeleitfähigkeit verschiedener Gase bei niederen Drücken und vergleicht sie mit der bei höheren Drücken, so findet man auffallende Gegensätze: Bei niederen Drücken steigt die Wärmeleitfähigkeit der Kohlenwasserstoffe mit steigender Kohlenstoffatomzahl und ist durchwegs größer als die des Wasserstoffes, bei höheren Drücken liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt. Abb. 1 zeigt die Meßergebnisse bei einer Reihe von Gasen. Man sieht aus Abb. 1, daß in dem Druckbereich bis ungefähr 10^{-1} Torr die Wärmeleitfähigkeit mit dem Druck linear ansteigt. Man beachte die im Verhältnis zu Wasserstoff hohe Wärmeleitfähigkeit der Kohlenwasserstoffe.

In Tabelle 1 sind die Wärmeleitzahlen der untersuchten Gase bei Atmosphärendruck den aus Abb. 1 sich ergebenden Werten bei einem Druck von $7 \cdot 10^{-2}$ Torr gegenübergestellt, wobei letztere in relativen Einheiten angegeben sind.

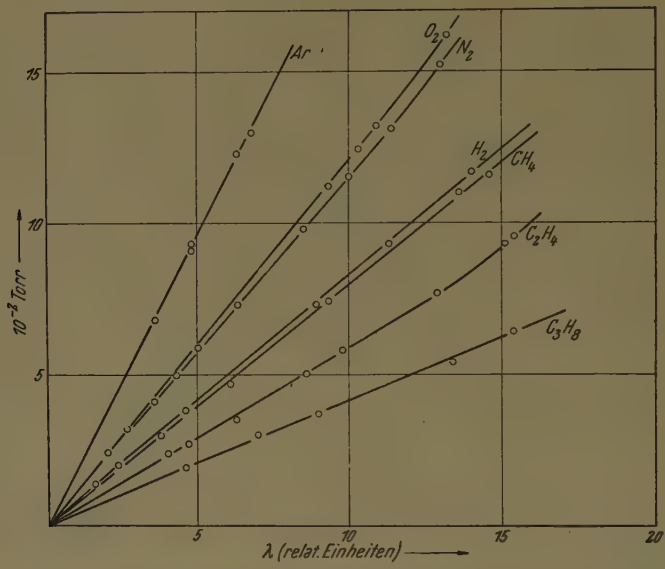


Abb. 1. Die Wärmeleitfähigkeit verschiedener Gase in Abhängigkeit vom Druck.

Tabelle 1.

	Bei 760 Torr und 0° C in 10^{-4} cal · cm^{-1} · s^{-1} · $Grad^{-1}$	Bei $7 \cdot 10^{-2}$ Torr in relativen Einheiten
H_2	4,19	8,5
N_2	0,57	6,0
O_2	0,58	5,7
Ar	0,39	3,6
CH_4	0,73	8,8
C_2H_4	0,40	11,7
C_3H_8	0,36	17,0

Für den Wärmetransport durch ein Gas bei niederen Drücken gilt folgende Formel[1]:

$$E = \alpha \cdot \lambda_0 \cdot p \sqrt{\frac{273,2}{T_2}} \, (T_1 - T_2),$$

wobei

$$\lambda_0 = \frac{1,468 \cdot 10^{-5}}{\sqrt{M}} \cdot \frac{\varkappa + 1}{\varkappa - 1}.$$

[1] *S. Dushman*, Vacuum Technique, S. 52. New York: John Wiley & Sons Inc. 1949.

Hierin bedeuten: E Wärmemenge; λ_0 spezifische Wärmeleitfähigkeit bei 0° C; p Druck in 10^{-3} Torr; T_1 und T_2 Temperatur der heißen bzw. kalten Wand; M Molekulargewicht des Gases; $\varkappa$ adiabatischer Koeffizient c_p/c_v. α ist der Akkommodationskoeffizient, der den Wärmeübergang zwischen Wand und Gas berücksichtigt.

Um eine Erklärung für die oben gefundenen experimentellen Ergebnisse zu finden, muß man annehmen, daß die höhere Wärmeleitfähigkeit der Kohlenwasserstoffe erstens durch die höhere spezifische Wärme bedingt ist (was in obiger Gleichung berücksichtigt ist) und zweitens, daß der Wärmeübergang zwischen Gefäßwand und Gas davon abhängt, wie stark das Gas an der Wand adsorbiert wird. Setzt man in obiger Gleichung den Koeffizienten α der Gasadsorption an der Gefäßwand proportional, so erhält man immer noch keine Übereinstimmung mit dem Experiment. Eher läßt sich eine Annäherung zwischen Rechnung und Versuchsergebnis erzielen, wenn man eine Gleichung verwendet ähnlich der, die für Wärmedurchgangsberechnungen in der Technik allgemein gültig ist:

$$\frac{1}{\beta} + \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{E}.$$

Mit dem Glied β soll der Wärmeübergang Gefäßwand—Gas berücksichtigt werden; β wird der an der Gefäßwand adsorbierten Gasmenge proportional gesetzt.

$$\lambda = \lambda_0 \cdot p \cdot \sqrt{\frac{273{,}2}{T_2}} \cdot (T_1 - T_2).$$

Experimentelles.

Wärmeleitfähigkeitsmessungen bei niederen Drücken erfordern ein sehr sauberes Arbeiten, da sonst keine reproduzierbaren Werte erhalten werden können. In der Literatur findet man die Angabe, daß Kohlenwasserstoffe die Wärmestrahlung des Drahtes in der Wärmeleitfähigkeitszelle stark beeinflussen und so keine reproduzierbaren Messungen zulassen. Dies konnte in vorliegender Arbeit nicht bestätigt werden. Es ist allerdings verständlich, daß besonders höhere Kohlenwasserstoffe dort stören, wo man mit Hilfe der Wärmeleitfähigkeit Druckmessungen vornehmen will. Dazu kommt noch, daß auch das Hahnfett stört, da selbst die besten Hochvakuumfette bei Berührung mit gasförmigen Kohlenwasserstoffen diese lösen und dann langsam wieder abgeben, wobei auch durch tagelanges Auspumpen auf Hochvakuum die letzten Gasreste nicht mehr zu entfernen sind. Es ist daher eine Apparatur, die einmal Kohlenwasserstoffe enthalten hat, für exakte Wärmeleitfähigkeitsmessungen bei niederen Drücken unbrauchbar. Aber nicht nur Kohlenwasserstoffe, sondern auch andere Gase (Sauerstoff, Stickstoff, Kohlendioxyd) werden vom Hahnfett, wenn auch etwas weniger leicht, absorbiert.

Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, wurden Quecksilberventile an Stelle von Hähnen verwendet. Um nur reine Gase für die Messung zu verwenden, wurden diese vor Eintritt in die Apparatur durch Desorption von

Aktivkohle nach dem Verfahren von *Kahle*[2] gereinigt. Abb. 2 zeigt die Apparatur.

Durch den Hahn *a* wird das zu untersuchende Gas eingelassen, in dem U-Rohr *b* befindet sich die Aktivkohle. Zwischen den beiden Quecksilberventilen *c* und *d* befindet sich die eigentliche Meßanordnung, bestehend aus einer Wärmeleitfähigkeitszelle *e* und dem *McLeod*-Manometer *f*. *g* ist eine dreistufige Quecksilberdiffusionspumpe, nach der nochmals eine Anordnung *h*, bestehend aus Wärmeleitfähigkeitszelle und Manometer kommt,

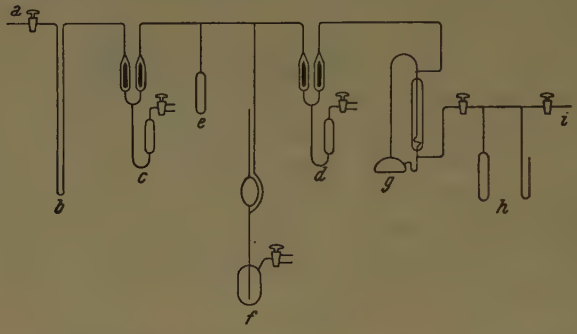


Abb. 2. Apparatur zur Messung der Wärmeleitfähigkeit von Gasen bei niederen Drücken.

die eine Reinheitsprüfung des durchgesaugten Gases durch Messung der Wärmeleitfähigkeit bei einem Druck von 12 Torr gestattet. Bei *i* ist das Vorvakuum angeschlossen.

Zusammenfassung.

Bei dem Versuch, die Wärmeleitfähigkeit von Gasen bei Drücken von 10^{-3} bis 10^{-1} Torr zu messen, ergab sich, daß höhere Kohlenwasserstoffe eine höhere Wärmeleitfähigkeit zeigten als die niedrigen, und daß Wasserstoff, der bei höheren Drücken die höchste Wärmeleitfähigkeit von allen Gasen aufweist, bei Drücken unter 10^{-1} Torr eine geringere Wärmeleitfähigkeit hat als alle Kohlenwasserstoffe. Zur Erklärung für dieses Verhalten wurde angenommen, daß der Wärmeübergang Gas—Gefäßwand sich bei den verschiedenen Gasen in weiten Grenzen ändert und von der Adsorption des Gases an der Wand abhängt.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden in Hinblick auf die Verwendung von Wärmeleitfähigkeitsmessungen mit sehr kleinen Gasmengen für gasanalytische Zwecke durchgeführt.

---

[2] *G. Damköhler*, Z. physik. Chem., Abt. B 27, 130 (1934). — *A. Klemenc*, Behandlung und Reindarstellung von Gasen, S. 108. Wien: Springer-Verlag 1948.

Eine neue Synthese der Homoisovanillinsäure und des Isovanillins.

Von

R. Schwarz und K. Capek.

Aus dem Pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Wien.

(Eingelangt am 26. April 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Mai 1952.)

Die Darstellung der Homoisovanillinsäure (3-Oxy-4-methoxy-phenylessigsäure III, $R_1 = OH$, $R_2 = COOH$), welcher unter zahlreichen anderen substituierten Phenylessigsäuren für die Synthese einer Reihe von Naturprodukten, vor allem in der Gruppe der 1-Benzylisochinolinalkaloide, eine gewisse Bedeutung zukommt, stößt insofern auf besondere Schwierigkeiten, als das für die Herstellung dieser Säuren fast ausschließlich verwendete Ausgangsprodukt, nämlich der entsprechend substituierte Benzaldehyd, das Isovanillin XVIII, im Handel kaum erhältlich und seine Darstellung aus leicht zugänglichem Ausgangsmaterial keineswegs einfach ist.

Es sind daher die von mehreren Autoren[1, 2, 3, 4, 5] empfohlenen Darstellungsmethoden, welche sämtlich vom Isovanillin ausgehen, nur bedingt anwendbar, so daß in neuerer Zeit auch mehrfach Versuche zur Synthese der Homoisovanillinsäure von anderen Ausgangsprodukten aus unternommen wurden[4, 6, 7, 8]. Für deren Auswahl müssen grundsätzlich drei Möglichkeiten in Betracht gezogen werden:

---

[1] *E. Späth* und *N. Lang*, Mh. Chem. **42**, 273 (1921).

[2] *C. Schöpf*, *H. Perrey* und *J. Jäckh*, Liebigs Ann. Chem. **497**, 54 (1932).

[3] *G. Hahn* und *H. J. Schulz*, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 1302 (1939).

[4] *H. W. Bersch*, Arch. Pharmaz. **277**, 271 (1939).

[5] *K. Kindler*, *W. Metzendorff* und *Dschi-yin-kwok*, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 308 (1943).

[6] *A. Burger* und *S. Avakian*, J. org. Chemistry **6**, 606 (1940); Chem. Abstr. **1941**, 1039.

[7] *O. Hromatka*, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 123 (1942).

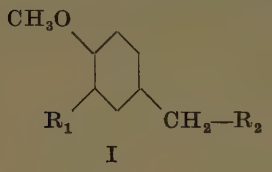
[8] *V. Harlay*, C. R. Acad. Sci. Paris **223**, 675 (1946); Chem. Abstr. **1947**, 1640f.

1. Einführung der phenolischen OH-Gruppe in die 3-Stellung einer geeigneten Substanz der Anissäurereihe.

2. Einführung der Methoxygruppe in die 4-Stellung eines Körpers der 3-Oxybenzoesäurereihe.

3. Einführung der Kohlenstoffseitenkette in p-Stellung zur Methoxygruppe des Guajacols.

Bei den bisher veröffentlichten Versuchen wurde stets der erste Weg eingeschlagen, der auch zunächst als der aussichtsreichste erscheinen mußte. Alle Autoren bedienten sich hierbei der gleichen Reaktionsfolge, die aus folgendem Schema ersichtlich ist.



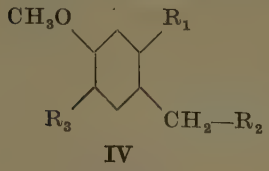
I ⟶ II ⟶ III

$R_1 = NO_2$	$R_1 = NH_2$	$R_1 = OH$
$R_2 = Cl$[4]	$R_2 = CN$ bzw. $COOC_2H_5$[4]	$R_2 = CN$ bzw. $COOH$[4]
$= COOH$[6,7]	$= COOH$[6,7]	$= COOH$[6,7]

Es gelang aber jedoch weder *W. Bersch* noch *O. Hromatka*, durch Diazotieren und Verkochen des Diazoniumsalzes die entsprechende Oxyverbindung zu erhalten.

Im Gegensatz hierzu berichten *A. Burger* und *S. Avakian*[6], daß ihnen die Überführung der 3-Aminohomoanissäure in die Homoisovanillinsäure nach demselben Verfahren gelungen sei, machen jedoch über die hierbei erzielte Ausbeute leider keine Angaben.

Später hat *V. Harlay*[8] die hier zweifellos bestehenden Schwierigkeiten dadurch überwunden, daß er zur Lockerung der Aminogruppe in Stellung 6 nitrierte und dadurch die Aminogruppe durch bloßes Kochen mit Lauge gegen die OH-Gruppe austauschen konnte, worauf er die Nitrogruppe in üblicher Weise eliminierte. Durch diesen Kunstgriff ist die Synthese allerdings nicht unerheblich länger und komplizierter geworden (IV → III).



IV ⟶ V ⟶ VI

$R_1 = H$	$R_1 = H$	$R_1 = H$
$R_2 = COOH$	$R_2 = COOH$	$R_2 = COOH$
$R_3 = NO_2$	$R_3 = NH_2$	$R_3 = NHCOCH_3$

⟶ VII ⟶ VIII $\xrightarrow[\text{in } CH_3OH]{Zn + H_2SO_4}$ IX ⟶

$R_1 = NO_2$	$R_1 = NO_2$	$R_1 = NH_2$
$R_2 = COOH$	$R_2 = COOH$	$R_2 = COOCH_3$
$R_3 = NHCOCH_3$	$R_3 = OH$	$R_3 = OH$

$$\xrightarrow[\text{Verseifung des Esters}]{\substack{+\,HNO_2\\ \text{mit } C_2H_5OH \text{ verkocht,}}} \text{III } (R_1 = OH,\ R_2 = COOH).$$

Die zweite der erwähnten Möglichkeiten hat von vornherein wenig Aussicht auf Erfolg, da brauchbare Methoden zur direkten Einführung einer Methoxygruppe in den aromatischen Kern ohne Zwischenschaltung des freien Phenols kaum bekannt sind.

Wir haben die Gangbarkeit des dritten Weges studiert. Wenn man zunächst die für solche Zwecke üblicherweise in Frage kommenden Methoden, wie beispielsweise die *Gattermann*sche Aldehydsynthese oder die *Friedl-Crafts*sche Reaktion in Betracht zog, so schien bei Anwesenheit einer freien phenolischen OH-Gruppe eine Dirigierung der eintretenden Seitenkette in p-Stellung zur Methoxygruppe kaum möglich[9], doch bot hier die von *Tsuchihashi*[10] einerseits und *Schneider* und *Kraft*[11] anderseits aufgefundene Reaktion von Phenoläthern mit Essigsäureanhydrid unter der katalytischen Wirkung von konz. Phosphorsäure[10] bzw. konz. Schwefelsäure[11], bei welcher eine Acetylgruppe auch bei Gegenwart einer freien phenolischen Hydroxylgruppe stets unter Bildung eines substituierten Acetophenons in p-Stellung zur Äthergruppe in den Benzolkern eintritt, den Ausweg.

Aus Guajacol konnten wir nach der Methode von *Tsuchihashi*[10] also das Isoacetovanillon, und zwar unter den Bedingungen der Reaktion zunächst das Acetat gewinnen. Diese Substanzen sind erstmalig von *Schneider* und *Kraft*[11] hergestellt und beschrieben worden.

Was die Ausbeuten an Methoxyketon anlangt, so hängen diese stark von der Zahl, der Natur und der Stellung der übrigen noch vorhandenen Substituenten am Benzolkern ab.

Bei dem von uns verwendeten Ausgangsmaterial, dem Guajacol, ist der Umsatz nur verhältnismäßig gering, da über 50% des Guajacols als Acetat zurückgewonnen wurden. Dieses abgerechnet, betrug jedoch die Ausbeute an Isoacetovanillonacetat fast 70% d. Th. Dieses läßt sich mit Lauge glatt zum freien Phenol verseifen.

Vom Isoacetovanillon ausgehend, haben wir zur Gewinnung der Homoisovanillinsäure zwei Wege versucht:

---

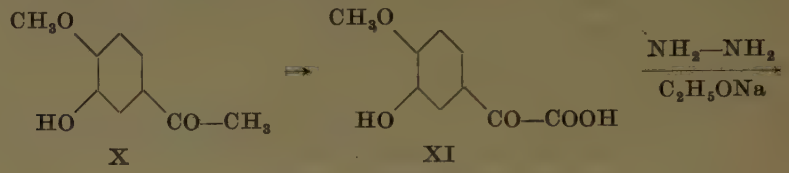
[9] Vgl. dazu *T. Reichstein* [Helv. chim. Acta **10**, 392 (1927); Chem. Zbl. **1927 II**, 53], welcher aus Guajacol, Acetylchlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff neben Acetovanillon „relativ viel" Isoacetovanillon erhalten hat. Auch mit Essigsäureanhydrid und Zinkchlorid entstand aus Guajacol neben Acetovanillon auch etwas Isoacetovanillon.

[10] *Tsuchihashi*, Senbaikyoku Chuokenkyusho Kenkykokuku **61**, 21—83 (1936). — Vgl. *P. Kränzlein*, Aluminiumchlorid in der organischen Chemie, 3. Aufl. Berlin: Verlag Chemie. 1939.

[11] *W. Schneider* und *E. Kraft*, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, I, 1892 (1922).

1. Die *Willgerodt*-Reaktion, und zwar in der von *M. Carmack* und *De Tar*[12] empfohlenen Arbeitsweise. Hierbei konnte die gewünschte Säure nur spurenweise erhalten werden.

2. Auf dem Weg über die entsprechende Ketosäure und Reduktion derselben nach *Wolff*[13] (X → III).



→ III ($R_1 = OH$, $R_2 = COOH$).

Die Oxydation des Ketons wurde mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung in Anlehnung an eine von *C. Glücksmann*[14] angegebene Vorschrift durchgeführt und verlief im Gegensatz zu den dortigen Angaben mit befriedigender Ausbeute. Zum Schutze der phenolischen Hydroxylgruppe wurde das Isoacetovanillon vorher in das alkalibeständige Formaldehyd-bis-isoacetovanillonacetal XII übergeführt. *R. Schwarz* hatte diese Art, die phenolische Hydroxylgruppe gegen den Angriff des Permanganats zu schützen, schon früher[15] mit gutem Erfolg an einem ähnlichen Beispiel angewendet. Sie stellt eine offenbar allgemein brauchbare Methode dar, die es ermöglicht, freie phenolische Hydroxylgruppen neben Phenoläthern bei Umsetzungen in alkalischem Medium zu erhalten.

Nach der Oxydation konnte das Acetal der Isovanilloylameisensäure XIII durch Kochen mit verd. Salzsäure ziemlich glatt gespalten werden. Die erhaltene Isovanilloyl-ameisensäure XI entsprach in ihren Eigenschaften vollständig den Angaben von *L. Bouveault*[16], der diese Säure im Jahre 1897 erstmalig erhalten hatte.

Ein Versuch, an Stelle des Acetals XIII den bequemer darstellbaren Methoxymethyläther des Isoacetovanillons XIV zu verwenden und dadurch möglicherweise eine Verbesserung zu erzielen, hatte nicht den gewünschten Erfolg, da erstens die Herstellung dieses Acetals keine bessere Ausbeute liefert und zweitens das Methoxymethyl-isoacetovanillon im Gegensatz zu ersterem Acetal bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat auch in der Kälte nur ein Gemisch der Ketokarbonsäure XV und der entsprechenden aromatischen Carbonsäure, der Methoxymethyl-isovanillinsäure XVI, liefert, wodurch die Vorteile, die dieser Weg zu bieten schien, wieder aufgehoben werden.

---

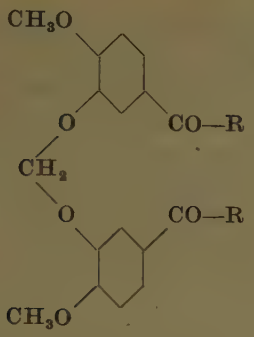
[12] *M. Carmack* und *De Tar*, J. Amer. chem. Soc. **68**, 2028 (1946); Chem. Abstr. **1947**, 735c.

[13] *L. Wolff*, Liebigs Ann. Chem. **394**, 86 (1912). — Vgl. auch *R. Adams*, Organic Reactions, Bd. IV, S. 388: *D. Todd*, The *Wolff-Kishner* Reduction.

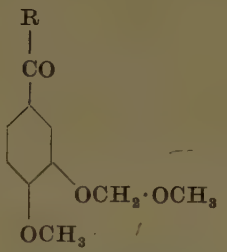
[14] *C. Glücksmann*, Mh. Chem. **11**, 248 (1890).

[15] *R. Schwarz*, Dissertation, Univ. Wien (1940).

[16] *L. Bouveault*, Bull. Soc. chim. France (3) **17**, 948 (1897).



XII R = CH_3
XIII R = COOH



XIV R = CH_3
XV R = COOH
XVI R = OH

Der Methoxymethyläther dieser beiden Säuren ist so empfindlich gegen H-Ionen[17], daß er sich bereits bei Gegenwart geringer Mengen freier Mineralsäure unter Formaldehydentwicklung und allmählicher Verharzung zersetzt, worauf bei der Aufarbeitung besondere Rücksicht genommen werden muß. Die gleiche Verharzung tritt in noch stärkerem Maße ein, wenn man das nach der Oxydation anfallende Rohprodukt sofort durch Kochen mit verd. Salzsäure zu spalten versucht.

Da für dieses Verhalten offenbar der Formaldehyd verantwortlich ist, der hier in doppelter Menge wie bei dem anderen Acetal entsteht und auch dort eine teilweise Verharzung der Substanz beim Kochen mit verd. Salzsäure bewirkt, haben wir versucht, diesen durch Zusatz von Ammonacetat als Urotropin abzufangen. Um dessen Bildung nicht zu behindern, mußte allerdings auf die Anwendung von Säure möglichst verzichtet werden.

Wegen der Zersetzlichkeit des Acetals ist jedoch bloßes Kochen mit Wasser, in welchem 15% Ammonacetat aufgelöst waren, zur Spaltung vollkommen hinreichend. Es konnte so die Verharzung fast vollkommen vermieden und in sehr guter Ausbeute ein Gemisch der beiden phenolischen Säuren erhalten werden. Sie wurden auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Wasser getrennt. Die rein aromatischen Acetale des Formaldehyds wurden bei dieser Behandlung nicht gespalten.

Die *Willgerodt*-Reaktion, mit dem Formaldehyd-bis-isoacetovanillon-acetal ausgeführt, ergab wiederum nur eine ganz geringe Menge Homoisovanillinsäure.

Sehr glatt und mit bester Ausbeute verlief die Reduktion der Isovanilloylameisensäure mit Hydrazin und Alkali nach der Methode von *Wolff-Kishner*. Sie wurde nach einer von *T. Reichstein*[18] gegebenen Vorschrift für die Reduktion der Furoylameisensäure ausgeführt. Der Schmp. der auf diese Weise gewonnenen Homoisovanillinsäure lag bei 130 bis 131°, entsprechend den Angaben von *E. Späth* und Mitarbeitern[19].

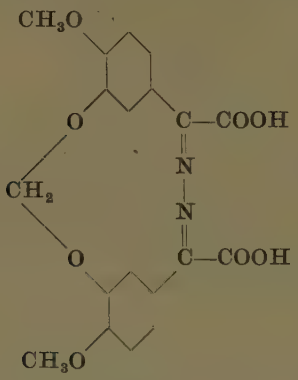
[17] Vgl. auch *E. Kvasnicka*, Österr. Chemiker-Ztg. **51**, 151 (1950).

[18] *T. Reichstein*, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 749 (1930).

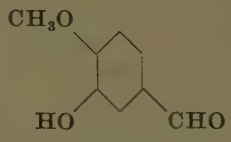
[19] *E. Späth, K. Kromp* und *F. Liebherr*, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 1789 (1941).

Ohne vorherige Spaltung des Acetals läßt sich die Reduktion der Isovanilloylameisensäure nicht durchführen, da hierbei beim Behandeln mit Hydrazinhydrat infolge der räumlichen Lage der beiden Ketogruppen zueinander erwartungsgemäß das cyclische Azin XVII entsteht, welches nicht in Homoisovanillinsäure umwandelbar ist.

Von der Isovanilloylameisensäure ausgehend, kann man durch Decarboxylieren ihres Anils[20] auf sehr einfache Weise und mit ausgezeichneter Ausbeute zum Isovanillin XVIII selbst gelangen.



XVII



XVIII

Als Zwischenprodukt, das beim Arbeiten nach der oben angegebenen Methode allerdings gar nicht in Erscheinung tritt, entsteht hierbei das Isovanillinanil. Um dasselbe zu gewinnen, haben wir das Isovanilloylameisensäureanil durch trockenes Erhitzen im Vakuum decarboxyliert. Dabei erhält man die Substanz nach Destillation im Hochvak. als weiße, bei 92 bis 93° schmelzende Kristallmasse. Bei der Herstellung aus Isovanillin und Anilin in verd. alkohol. Lösung entsteht das Anil in Form von sechseckigen, länglichen Blättchen, welche bei 51° schmelzen und $^1/_2$ Mol Kristallwasser enthalten.

Wie schon eingangs erwähnt, ist die Herstellung des Isovanillins nicht einfach, obwohl eine große Zahl von teilweise patentierten Verfahren beschrieben ist. Diese haben alle den Nachteil, daß sie von verhältnismäßig teuren Produkten ausgehen (Protocatechualdehyd[21],

[20] *J. Elks, D. F. Elliot* und *B. A. Hems*, J. chem. Soc. London **1944**, 629; Chem. Abstr. **1945**, 1640[9].

[21] *J. Bertram*, D. R. P. 63007; Chem. Zbl. **1892 II**, 785. — *H. Pauly, K. Schübel* und *K. Lockemann*, Liebigs Ann. Chem. **383**, 294, 326 (1911). — *H. Meyer*, Mh. Chem. **24**, 837 (1903). — *Gilliard, P. Monnet* und *Cartier*, D. R. P. 93187; Chem. Zbl. **1897 II**, 1016. — *F. Mauthner*, J. prakt. Chem. (2) **104**, 135 (1922).

Veratrumaldehyd[22], Opiansäure[23], Isochavibetol[24] und anderen), meist schlechte Ausbeuten und das Isovanillin gemischt mit Vanillin und anderen Nebenprodukten liefern.

Demgegenüber ergibt der von uns gefundene Weg von billigem Ausgangsmaterial aus reines Isovanillin. Allerdings muß dafür eine größere Zahl von Reaktionsstufen in Kauf genommen werden.

Experimenteller Teil[25].

Acetyl-isoacetovanillon.

125,0 g Guajacol wurden in ein aus 250 ccm Essigsäureanhydrid und 15,0 g konz. Phosphorsäure ($d = 1{,}75$) bereitetes Acetylierungsgemisch eingetragen und 5 Stdn. am Rückflußkühler zum gelinden Sieden erhitzt, danach die erkaltete Reaktionsflüssigkeit in 5 l Wasser gegossen und das sich abscheidende, dunkelbraune Öl nach einigen Stdn. mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde mit Natriumkarbonatlösung von Essigsäure befreit, der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vak. fraktioniert destilliert. Zunächst ging Acetylguajacol über (97,0 g, Sdp. 122 bis 124°), dann bei 195 bis 200°/18 mm ein gelbes, honigähnliches Öl, das nach einiger Zeit zu einem Kristallbrei erstarrte. Blättchen oder Nadeln aus Wasser; Schmp. 66°[26].

Ausbeute 59,0 g, das sind 28% d. Th., ber. auf umgesetztes Guajacol 67%.

Isoacetovanillon.

59,0 g Acetyl-isoacetovanillon mit einem 100%igen Überschuß an wäßr., 10%iger Kalilauge $^1/_2$ Std. am Rückflußkühler gekocht, die klare, braune Lösung abgekühlt und mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Das dabei zuerst als Öl ausgeschiedene Isoacetovanillon konnte leicht zur Kristallisation gebracht werden.

Ausbeute 46,9 g, das sind 90% d. Th. an Rohprodukt.

Aus Wasser farblose Blättchen, welche 1 Mol Kristallwasser enthalten. Schmp. der wasserhaltigen Substanz 67 bis 68°. Schmp. der wasserfreien, nach Sublimation im Hochvak. (0,01 Torr, Luftbadtemp. 85 bis 95°) 91 bis 92°.

Für die weitere Verarbeitung wurde das Rohprodukt lediglich im Vakuumexsikkator über P_2O_5 bei 50° getrocknet.

---

[22] *C. Dreyfus*, D. R. P. 193958; Chem. Zbl. **1908 I**, 1112. — *J. Shinoda* und *M. Kawagoye*, J. pharmac. Soc. Japan **48**, 119 (1928); Chem. Zbl. **1929 I**, 245; **1930 II**, 243.

[23] *R. Wegscheider*, Mh. Chem. **3**, 791 (1882); **14**, 383 (1893). — *P. Schorigin*, *W. Issaguljanz* und *W. Below*, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 274 (1931). — *G. Lock*, Mh. Chem. **64**, 341 (1934). — *S. Kawamura*, Chem. Zbl. **1939 I**, 130. — *W. M. Rodionow* und *A. M. Fedorowa*, Chem. Zbl. **1940 I**, 2150; **1941 II**, 2085.

[24] *Schimmel & Co.*, Chem. Zbl. **1931 I**, 1012; D. R. P. 513678.

[25] Ausführliche Beschreibung siehe *K. Capek*, Dissertation, Univ. Wien (1952).

[26] Alle Schmelzpunkte wurden mit dem Mikroschmelzpunktsapparat nach *Kofler* bestimmt.

Formaldehyd-bis-isoacetovanillonacetal (XII).

19,1 g Natrium wurden in 200 ccm absol. Alkohol gelöst und hierauf das ebenfalls in absol. Alkohol (300 ccm) gelöste, wasserfreie Isoacetovanillon (138,0 g), die ber. Menge Methylenjodid (112,0 g) und 2,0 g Kupferbronze zugesetzt und am Rückflußkühler unter Feuchtigkeitsausschluß 30 Stdn. gekocht. Die Lösung, die nach dieser Zeit noch immer alkalisch reagierte, wurde heiß vom Kupfer abgesaugt, mit Wasser verdünnt und mit Chloroform extrahiert. Die Chloroformlösung wurde mit Lauge ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und hierauf das Lösungsmittel abdestilliert. Das zurückbleibende Acetal wurde auf einer Nutsche gesammelt, durch Waschen mit Äther, in dem die Substanz praktisch unlöslich ist, vom anhaftenden Methylenjodid befreit und getrocknet.

Ausbeute an Rohprodukt 95,5 g, das sind 67% d. Th. Es ist für die weitere Verarbeitung genügend rein. Reinigung durch Umkristallisation aus Alkohol. Fast farblose, breite Nadeln vom Schmp. 167 bis 168°. Aus der wäßr.-alkal. Lösung konnte durch Ansäuern kein brauchbares Phenol mehr zurückgewonnen werden.

$C_{19}H_{20}O_6$ (344,35). Ber. OCH_3 18,02. Gef. OCH_3 18,01.

Formaldehyd-bis-isovanilloylameisensäureacetal (XIII).

40,0 g Acetal wurden in 1500 ccm Wasser und 250 ccm 2 n NaOH suspendiert und bei 70 bis 80° im Verlauf von $1^1/_2$ Stdn. mit einer warmen 5%igen Lösung von 75,0 g $KMnO_4$ (2% Überschuß) versetzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde vom ausgeschiedenen Braunstein abgesaugt und mit heißem Wasser nachgewaschen. Die nach dem Erkalten der Lösung beim Ansäuern mit HCl in gelblichen Flocken ausgeschiedene Säure wurde mit Essigester extrahiert, die Lösung hierauf mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels blieb das Reaktionsprodukt als gelbe, kristalline Masse zurück.

Ausbeute 23,8 g, das sind 60% d. Th. Aus Eisessig feine, gelbliche, filzige Nadeln vom Schmp. 165 bis 168°.

$C_{19}H_{16}O_{10}$ (404,32). Ber. OCH_3 15,35. Gef. OCH_3 15,06.

Cyclisches Azin (XVII).

1,0 g der Dicarbonsäure XIII mit überschüssiger Hydrazinhydratlösung versetzt, $^1/_4$ Std. am siedenden Wasserbad erwärmt, abgekühlt und mit verd. Salzsäure angesäuert, ergab nach dem Absaugen, Trocknen und Umkristallisieren aus Eisessig ein gelbes, mikrokristallines Pulver vom Schmp. 148 bis 149°.

$C_{19}H_{16}O_8N_2$ (400,34). Ber. OCH_3 15,50. Gef. OCH_3 15,69.

Isovanilloylameisensäure (XI).

27,0 g rohes Acetal XIII wurden mit 600 ccm 3 n HCl $1^1/_2$ Stdn. am Rückflußkühler im Sieden gehalten, wobei fast völlige Lösung eintrat. Die heiße, dunkelgefärbte Lösung wurde filtriert und nach dem Erkalten mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels blieb eine hellbraune, kristalline Masse zurück, die durch Umkristallisieren aus Xylol rein erhalten wurde. Die Substanz kann auch durch Sublimation im Hochvak. (0,015 Torr, Luftbadtemp. 120 bis 130°) gereinigt werden.

Ausbeute 18,4 g, das sind 70% d. Th.

Gelbe Nadeln vom Schmp. 159 bis 160°, gut löslich in Äther, Alkohol und heißem Wasser, in kaltem Wasser schwerer und daraus auch umkristallisierbar.

$C_9H_8O_5$ (196,15). Ber. C 55,11, H 4,11, OCH_3 15,82.
Gef. C 55,32, H 4,12, OCH_3 15,78.

Methoxymethyl-isoacetovanillon (XIV).

10,0 g Natrium wurden in 150 ccm absol. Alkohol gelöst und 71,5 g ebenfalls in absol. Alkohol (200 ccm) gelöstes, wasserfreies Isoacetovanillon eingetragen. Danach wurde zunächst die Hauptmenge des Alkohols im Vak. verdampft, hierauf mit 400 ccm wasserfreiem Toluol versetzt und zur Entfernung der letzten Alkoholmengen bis zur Erreichung der Siedetemp. des Toluols abdestilliert. Zu der Suspension des Natriumsalzes wurden nun unter starkem Rühren bei Zimmertemp. 37,0 g Chlormethyläther (10% Überschuß) zugetropft. Danach wurde noch 1 bis 2 Stdn. bei einer Temp. von 70° gut geschüttelt, bis der gelbliche Niederschlag des Natriumsalzes verschwunden und das Reaktionsprodukt gallertig flüssig geworden war. Der abgekühlte Kolbeninhalt wurde zur Befreiung der Toluollösung von noch vorhandenem Isoacetovanillon mit Lauge ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Abdestillieren des Toluols das zurückbleibende Öl im Hochvak. (0,25 Torr, Luftbadtemp. 110 bis 120°) destilliert. Das Destillat erstarrte nach einigem Stehen in der Kälte zu einer weißen Kristallmasse.

Ausbeute 49,0 g, das sind 54% d. Th., unter Berücksichtigung von 15,0 g nicht umgesetzten Isoacetovanillons, welche durch Aufarbeiten der wäßr.-alkal. Lösung zurückgewonnen werden konnten, 71,5% d. Th.

Aus Xylol-Petroläther farblose Prismen vom Schmp. 43 bis 44°.

$C_{11}H_{14}O_4$ (210,22). Ber. OCH_3 29,52. Gef. OCH_3 29,39.

Methoxymethyl-isovanilloylameisensäure (XV).

10,0 g des Acetals XIV wurden in 400 ccm Wasser und 60 ccm 2 n NaOH suspendiert und bei Zimmertemp. im Verlaufe von 2 Stdn. mit einer 5%igen Lösung von 15,5 g $KMnO_4$ (etwa 3% Überschuß) versetzt. Nachdem die Reaktion beendet war, wurde vom ausgeschiedenen Braunstein abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und nach dem Ansäuern mit HCl sofort ausgeäthert. Wegen der großen Säureempfindlichkeit der Acetalsäure wurde die ätherische Lösung einige Male mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, da die sonst in Äther gelöst bleibende Salzsäure bereits genügt, nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels eine Zersetzung und Verharzung des Acetals herbeizuführen. Danach wurde die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Es blieb eine gelbe, kristalline Masse zurück. Beim Umkristallisieren derselben aus Benzol-Petroläther zeigten sich deutlich zwei verschiedene Kristallarten, eine gelbe und eine farblose. Es handelt sich also um ein Gemisch, bestehend aus Methoxymethyl-isovanilloylameisensäure und Methoxymethyl-isovanillinsäure, wie sich bei der Untersuchung nach Abspaltung der Methoxymethylgruppe ergab.

Ausbeute 6,0 g. Eine Trennung der beiden Säuren ließ sich auf einfachem Wege nicht durchführen.

Verseifung des bei der Oxydation von XIV erhaltenen Produktes.

6,0 g des bei der Oxydation mit $KMnO_4$ erhaltenen Rohproduktes wurden mit 200 ccm 2 n Ammonacetatlösung 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht, wobei allmählich völlige Lösung eintrat. Die abgekühlte Lösung wurde mit verd. Salzsäure angesäuert und nach dem Ausschütteln mit Äther die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und das Lösungsmittel im Vak. abgedampft. Aus der zurückbleibenden kristallinen Masse wurde nach dem Umkristallisieren aus heißem Wasser 2,0 g einer in farblosen Nadeln kristallisierenden Säure erhalten, deren Schmp. bei 250 bis 251° lag. Dies sowie die Methoxylbestimmung zeigte, daß es sich um Isovanillinsäure handelte.

$C_8H_8O_4$ (168,15). Ber. OCH_3 18,46. Gef. OCH_3 18,39.

Aus dem Filtrat wurde die erheblich leichter lösliche Isovanilloylameisensäure XI durch Extraktion mit Äther wiedergewonnen und nach dem Abdampfen desselben aus Xylol umkristallisiert: 3,0 g gelbe Nadeln vom Schmp. 159 bis 160°.

Homoisovanillinsäure (III, $R_1 = OH$, $R_2 = COOH$).

46,0 g rohe Isovanilloylameisensäure wurden in absol. Alkohol gelöst, 58,0 g wasserfreies Hydrazinhydrat und schließlich die abgekühlte Lösung von 60,0 g Natrium in 600 ccm absol. Alkohol zugesetzt. Hierauf wurde im Ölbad langsam erwärmt, bis Alkohol, Wasser und überschüssiges Hydrazin abdestilliert waren. Währenddessen zeigte sich durch Aufschäumen der Lösung bereits eine lebhafte Stickstoffentwicklung an. Die Badtemp. wurde nun bis 200° gesteigert und die zurückbleibende, trockene Salzmasse $^1/_4$ Std. bei dieser Temp. belassen. Nach Abkühlung des Kolbeninhaltes wurde der Rückstand in Wasser gelöst, mit halbkonz. Salzsäure angesäuert, mit Äther ausgeschüttelt und nach Abdestillieren des Äthers im Hochvak. (0,01 Torr, Luftbadtemp. 100 bis 120°) sublimiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 130 bis 131°.

Ausbeute 36,0 g, das sind 84% d. Th.

$C_9H_{10}O_4$ (182,17). Ber. OCH_3 17,03. Gef. OCH_3 17,11.

Willgerodt-Reaktion am Isoacetovanillon.

a) Am freien Isoacetovanillon. Eine Mischung von 4,8 g Isoacetovanillon, 4,8 g Schwefel, 30 ccm konz. Ammoniak und 18 ccm Pyridin wurden im Bombenrohr 6 Stdn. auf einer Temp. von 160 bis 170° gehalten und hierauf das dunkle Reaktionsgemisch am Wasserbad zur Trockene eingedampft. Der Trockenrückstand wurde nun mehrmals mit heißem Wasser extrahiert und die filtrierte wäßr. Lösung, die beim Erkalten klar blieb, ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels blieb nur wenig braunschwarzes, zähflüssiges Öl zurück, das nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte. Nun wurde die wäßr. Lösung angesäuert und neuerdings ausgeäthert. Abdestillieren des Lösungsmittels und Umkristallisation des Rückstandes aus Benzol-Petroläther ergab wenige Milligramm Homoisovanillinsäure. Schmp. 129 bis 130°.

b) Am Formaldehyd-bis-isoacetovanillonacetal. Ein Gemisch von 5,0 g Acetal XII, 6,0 g Schwefel, 30 ccm 25%igem Ammoniak und 18 ccm Pyridin wurde wie oben behandelt, dann das zur Trockene eingedampfte Reaktionsprodukt mit 100 ccm 3 n HCl zur Spaltung des Acetals 1 Std. am Rückflußkühler gekocht und nach dem Erkalten ausgeäthert. Abdestillieren des Lösungsmittels und Aufnehmen des Rückstandes in Benzol-Petroläther

ieferte die Homoisovanillinsäure wieder nur in sehr geringer Menge. Schmp. 130 bis 131°.

Isovanilloylameisensäureanil.

17,0 g der Säure XI wurden in 80 ccm Wasser gelöst und mit 8,2 g Anilin versetzt. Die Suspension wurde unter Rühren auf 100° erwärmt, bis eine klare Lösung entstanden war und hierauf noch $^1/_4$ Std. bei dieser Temp. belassen. Der beim Abkühlen der Lösung ausgeschiedene kristalline Niederschlag wurde abgesaugt und mit sehr wenig Alkohol und Äther gewaschen.

Ausbeute 14,7 g. Durch Eindampfen der Mutterlauge und Waschen des Rückstandes mit Äther konnten weitere 7,8 g Anil erhalten werden.

Gesamtausbeute 22,5 g, das sind 95,7% d. Th. Aus Alkohol farblose Nadeln. Schmp. je nach Schnelligkeit des Erhitzens, zwischen 143 und 148° u. Zers.

$C_{15}H_{13}O_4N$ (271,26). Ber. OCH_3 11,44. Gef. OCH_3 11,28.

Isovanillin (XVIII).

25,0 g des Anils wurden mit 100 ccm Anisol versetzt und im Ölbad langsam auf 140° erhitzt, wobei bald CO_2-Entwicklung auftrat. Die Lösung wurde nun bis zur Beendigung der CO_2-Entwicklung (zirka 1 Std.) am Rückflußkühler gekocht, nach dem Erkalten mit 250 ccm Wasser verdünnt und hierauf das Anilin und Anisol durch Wasserdampfdestillation entfernt. Die zurückbleibende, wäßr. Lösung wurde mit Chloroform extrahiert, die Chloroformlösung mit Natriumsulfat getrocknet und der Destillationsrückstand durch Sublimation im Hochvak. (0,02 Torr, Luftbadtemp. 85 bis 95°) gereinigt.

Ausbeute 12,0 g, das sind 85,7% d. Th., Schmp. 116 bis 117°.

$C_8H_8O_3$ (152,14). Ber. OCH_3 20,40. Gef. OCH_3 20,17.

Isovanillin-anil.

a) Aus Isovanilloylameisensäure (XI) durch Erhitzen im Vak. bis zum Aufhören der CO_2-Entwicklung. Destillation im Hochvak. (0,02 Torr, Luftbadtemp. 135 bis 145°) ergab ein gelbliches, alsbald erstarrendes Öl. Aus Benzol-Petroläther derbe Prismen, Schmp. 92 bis 93°. Aus verd. Alkohol Blättchen, Schmp. 51°.

b) Aus Isovanillin (4,5 g) und 2,8 g Anilin in wenig Alkohol durch 5 Min. langes Erhitzen am Wasserbade, Verdünnen der erkalteten Lösung mit Wasser und Umkristallisieren der abgeschiedenen Kristalle aus verd. Alkohol. Blättchen, Schmp. 51°.

Beim weiteren Erhitzen erstarrt die Schmelze wieder und wird bei 92 bis 93° neuerlich flüssig. Bei mehrtägigem Aufbewahren im Vakuumexsikkator über P_2O_5 sowie bei der Destillation im Hochvak. (0,02 Torr, Luftbadtemp. 135 bis 145°) verliert die Substanz ihr Kristallwasser und geht in die bei 92 bis 93° schmelzende Form über. Das Gemisch dieser mit der aus dem Isovanilloylameisensäureanil durch Decarboxylierung gewonnenen zeigt keine Schmp.-Depression.

Analyse der kristallwasserhaltigen Substanz:

$C_{14}H_{13}O_2N \cdot {}^1/_2\,H_2O$ (236,26). Ber. C 71,17, H 5,97, OCH_3 13,14.
Gef. C 71,30, H 5,97, OCH_3 13,22.

Analyse der wasserfreien Substanz:

$C_{14}H_{13}O_2N$ (227,25). Ber. C 73,99, H 5,77, N 6,17, OCH_3 13,66.
Gef. C 73,99, H 5,70, N 6,04, OCH_3 13,69.

Die Äquivalentleitfähigkeiten der Anionen $[Au(CN)_4]^-$ und $[Au(CN)_2]^-$ im Temperaturbereiche 10 bis 30° C.

Von

A. Wogrinz und C. Stefas.

Aus dem Elektrochemischen Institut der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 7. Febr. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 14. Febr. 1952.)

Anschließend an Versuche des erstgenannten der Verfasser mit Salzen der starken Säuren $H[Au(CN)_4]$ und $H[Au(CN)_2]$[1] nahmen wir die Gelegenheit wahr, die Äquivalentleitfähigkeiten der Anionen $[Au(CN)_4]^-$ und $[Au(CN)_2]^-$ in „unendlich verdünnter" Lösung — ihre Symbole seien $\overset{0}{\Lambda}_{AuCy_4^-}$ und $\overset{0}{\Lambda}_{AuCy_2^-}$ — bei 10, 20 und 30° C zu ermitteln.

[1] Über besagte Versuche soll nach ihrem Abschluß ausführlich berichtet werden. Zur Ausführung der Analysen sei hier folgendes bemerkt: Für die Bestimmung des Goldgehaltes der angeführten Salze mit einer in der Regel zureichenden Genauigkeit genügt stets das Verfahren nach *Wogrinz* und *E. Worel*, Z. Österr. Ing.- u. Arch-Ver. **93**, 172 (1948). Für ganz genaue Bestimmungen jedoch kommt nur der Gang nach *Chiddy* [Engin. Min. J. **111**, 629 (1921)] in Betracht; man nimmt einen etwa 0,2 g Gold enthaltenden Anteil des zu prüfenden Salzes in einem 250-ccm-Becherglas mit etwa 50 ccm Wasser auf, setzt 20 ccm einer gesättigten Lösung von Bleiacetat zu, weiter, nachdem man den Inhalt des Gefäßes auf dem Drahtnetz angewärmt hat, ein Löffelchen reinen Zinkstaubes (Analysenpräparat!) und sodann unter dem aufgelegten Uhrglas tropfenweise konz. Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion der Flüssigkeit. Es scheidet sich nunmehr ein Bleischwamm ab, der alles in der Probe vorhanden gewesene Gold enthält. Man sammelt ihn, wenn alles Zink gelöst ist, also die Wasserstoffentwicklung aufgehört hat, auf einem Weißbandfilter, wäscht ihn mit heißem Wasser und drückt ihn schließlich zu einem Klumpen zusammen, um aus ihm durch Abtreiben des Bleies auf der Kupelle ein Korn für die Röllchenprobe zu gewinnen. Den Gehalt der angeführten Salze an (CN) kann man nach einer hierzu ohne weiteres verwendbaren Methode nach *Wogrinz* feststellen [Mh. Chem. **74**, 233 (1943)] und das Kristallwasser der Verbindungen erfaßt man durch Behandeln bei Raumtemperatur auf Filterpapierpolster trocken gewordener Anteile bis zum Gleichbleiben ihrer Gewichte im Wärmeschrank bei 120° C.

Bei unserer Arbeit verwendeten wir folgende selbst hergestellte Natrium- und Kaliumsalze oben genannter Säuren:

Tabelle 1.

$Na[Au(III)(CN)_4] \cdot 3\,H_2O$ mit 52,13% Au, 27,51% (CN) und 14,29% H_2O
$K[Au(III)(CN)_4] \cdot {}^1/_2\,H_2O$ mit 56,44% Au, 29,79% (CN) und 2,58% H_2O
$Na[Au(I)(CN)_2]$ mit 72,44% Au
$K[Au(I)(CN)_2]$ mit 68,39% Au

Die Analysen unserer Au(III)-Präparate hatten nämlich ergeben:

Natriumsalz: Au 53,02%, (CN) 28,05% und H_2O 13,18%,
Kaliumsalz: Au 55,90%, (CN) 29,27% und H_2O 2,23%,

und die Untersuchungen unserer Au(I)-Präparate:

Natriumsalz: Au 72,24%,
Kaliumsalz: Au 68,32%.

Wir bereiteten nun von jedem der Salze zunächst 300 ccm einer bei 20° C genau 0,05 n Lösung, dazu folgendes erwägend: Wenn M das Grammol einer der in der Tabelle 1 angeführten Salze, ist, nämlich

378,317 g bei $Na[Au(CN)_4] \cdot 3\,H_2O$,
349,376 g bei $K[Au(CN)_4] \cdot {}^1/_2\,H_2O$,
272,233 g bei $Na[Au(CN)_2]$,
349,376 g bei $K[Au(CN)_2]$,

und wenn ferner G den in der Tabelle 1 vermerkten Goldgehalt dieses Salzes bedeutet, während G' der Goldgehalt des entsprechenden unserer Präparate war, dann hatten wir offenbar von letzterem die Menge:

$$0{,}3\,\frac{M}{20}\,\frac{G}{G'} \qquad (1)$$

abzuwiegen, also:

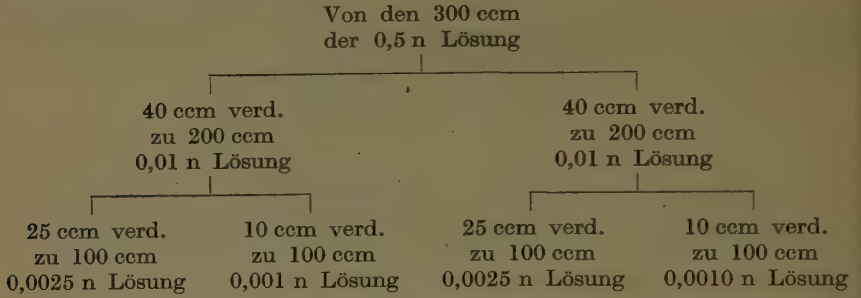
5,5795 g des $Na[Au(CN)_4]$-Präparates,
5,2913 g des $K[Au(CN)_4]$-Präparates,
4,0948 g des $Na[Au(CN)_2]$-Präparates,
4,3294 g des $K[Au(CN)_2]$-Präparates.

Diese Mengen nahmen wir in neuen, sorgsam für 20° C geeichten 300 ccm-Meßkolben mit Wasser auf, dessen spezifische Leitfähigkeiten $\varkappa_{H_2O,\,t}$ weist die

Tabelle 2.

Wasser zur Lösung der	10°	20°	30°
	$\Omega^{-1}\,cm^{-1} \cdot 10^6$:		
Au(III)-Präparate	1,090	1,470	1,860
Au(I)-Präparate	0,909	1,260	1,598

Mit solchem Wasser[2] füllten wir, sie öfters umschwenkend, die bei 20° C in einem *Höppler*-Ultrathermostaten untergebrachten vier 300-ccm-Meßkolben auf, um sodann Anteile von 40 ccm ihres Inhaltes nach dem folgenden Schema weiter zu verarbeiten:



Das Ergebnis dieser mit Hilfe des Ultrathermostaten nebst ebenfalls sorgfältig geeichter 40-ccm-, 25-ccm-, 10-ccm-Pipetten sowie 200-ccm- und 100-ccm-Meßkolben aus Jenaer Geräteglas ausgeführten Arbeiten waren schließlich zwei Gruppen von Lösungen jedes unserer vier Präparate, jede Gruppe bestehend aus einem bei 20° C

$5 \cdot 10^{-2}$ n Ansatz, Menge ungefähr 110 ccm,
$1 \cdot 10^{-2}$ n Ansatz, Menge ungefähr 165 ccm,
$2{,}5 \cdot 10^{-3}$ n Ansatz, Menge gleich 100 ccm,
$1 \cdot 10^{-3}$ n Ansatz, Menge gleich 100 ccm.

Von jedem Paar Gruppen diente die eine der Ermittlung der spezifischen Leitfähigkeiten $\varkappa_t$ der Flüssigkeiten bei 10, 20 und 30° C, der andere ihm gleiche hingegen der Bestimmung ihrer Dichten ϱ_t bei diesen Temperaturen[3]. Letztere Bestimmung war nötig, um die Normalitäten der ja bloß bei 20° C genau 0,05 n-, 0,01 n-, 0,0025 n-, 0,001 n Lösungen bei 10 sowie 30° C feststellen zu können; sie geschah mit einer für 15° C zu einem Senkkörper aus glasklarem Quarz geeichten *Mohr-Westphal*-Waage[4]. Wie eine einfache Überlegung lehrt, gilt nämlich für die Normalität n_t eines der Ansätze bei der Temperatur t im betrachteten Bereich:

---

[2] Wir gewannen es nach *J. Kendall* [J. Amer. chem. Soc. **38**, 2463 (1916)] durch nochmaliges Destillieren gewöhnlichen destillierten, mit etwas *Nessler*-Reagens versetzten Wassers in einem *Stadler*-Apparat mit festgestelltem Pendelhalter.

[3] Die in der erläuterten Art jeweils bereiteten Lösungsanteile verwahrten wir in passenden, mit scharf sitzenden Korkstopfen verschlossenen *Erlenmeyer*-Kolben aus Jenaer Geräteglas. Vor der Verwendung hatten wir sie, ebenso wie die bei unseren Arbeiten benützten Pipetten und Meßkolben, so lange mit Leitfähigkeitswasser behandelt, bis 12 Stdn. in den Gefäßen belassenes solches Wasser seine spezifische Leitfähigkeit nicht mehr änderte.

[4] Was man mit einer mit einem Quarzsenkkörper ausgerüsteten guten *Mohr-Westphal*-Waage erreichen kann, das hat der erstgenannte der Verfasser in einer Notiz in der Prakt. Chem. **1**, 29 (1950) erläutert.

$$n_t = n_{20°} \frac{\varrho_t}{\varrho_{20°}} \qquad (2)$$

und so konnten wir denn mit den für 10, 20 und 30° C gefundenen Dichten unserer Lösungen ihre Normalitäten $n_{10°}$ und $n_{30°}$ errechnen; sie sind in der Tabelle 3 angegeben, unter Strichen stehend, über denen die Dichten der betreffenden Lösungen vermerkt sind. Mit Salz 1 ist das Na-Au(III)-Präparat gemeint, mit Salz 2 das K-Au(III)-, mit Salz 3 das Na-Au(I)- und mit Salz 4 das K-Au(I)-Präparat.

Die Messungen der Leitfähigkeiten unserer Lösungen bei 10, 20 und 30° C nahmen wir, nachdem wir ihre Normalitäten bei diesen Temperaturen in der erläuterten Art bestimmt hatten, mit einem wie üblich mit platinierten Elektroden ausgerüsteten, im Ultrathermostaten untergebrachten, verschließbaren Glasgerät von der Form einer kleinen Flasche, Konstante C im betrachteten Temperaturbereich 0,14 cm^{-1}, vor. Seine Klemmen konnten einerseits an ein „Philoskop" gelegt werden, anderseits in eine *Wheatstone-Kohlrausch*-Brückenanordnung; letztere war aus einer sorgfältig erprobten

Tabelle 3.

Lösung des Salzes	$\frac{\varrho_{20°},\ g\ cm^{-3}}{n_{20°}}$:			
1	1,0096 / 0,05	1,0005 / 0,01	0,9990 / 0,0025	0,9986 / 0,0010
2	1,0101 / 0,05	1,0006 / 0,01	0,9991 / 0,0025	0,9986 / 0,0010
3	1,0089 / 0,05	1,0004 / 0,01	0,9990 / 0,0025	0,9988 / 0,0010
4	1,0090 / 0,05	1,0003 / 0,01	0,9986 / 0,0025	0,9983 / 0,0010

Lösung des Salzes	$\frac{\varrho_{10°},\ g\ cm^{-3}}{n_{10°}}$:			
1	1,0111 / $5{,}0074 \cdot 10^{-2}$	1,0019 / $1{,}0014 \cdot 10^{-2}$	1,0004 / $2{,}5035 \cdot 10^{-3}$	1,0000 / $1{,}0014 \cdot 10^{-3}$
2	1,0115 / $5{,}0069 \cdot 10^{-2}$	1,0022 / $1{,}0016 \cdot 10^{-2}$	1,0003 / $2{,}5030 \cdot 10^{-3}$	0,9999 / $1{,}0013 \cdot 10^{-3}$
3	1,0104 / $5{,}0074 \cdot 10^{-2}$	1,0017 / $1{,}0013 \cdot 10^{-2}$	1,0001 / $2{,}5027 \cdot 10^{-3}$	0,9999 / $1{,}0011 \cdot 10^{-3}$
4	1,0103 / $5{,}0064 \cdot 10^{-2}$	1,0015 / $1{,}0012 \cdot 10^{-2}$	1,0001 / $2{,}5037 \cdot 10^{-3}$	0,9998 / $1{,}0015 \cdot 10^{-3}$

Lösung des Salzes	$\frac{\varrho_{30°},\ g\,cm^{-3}}{\eta_{30°}}$:			
1	$\frac{1{,}0069}{4{,}9866 \cdot 10^{-2}}$	$\frac{0{,}9980}{9{,}9750 \cdot 10^{-3}}$	$\frac{0{,}9967}{2{,}4942 \cdot 10^{-3}}$	$\frac{0{,}9965}{9{,}9790 \cdot 10^{-4}}$
2	$\frac{1{,}0073}{4{,}9860 \cdot 10^{-2}}$	$\frac{0{,}9985}{9{,}9790 \cdot 10^{-3}}$	$\frac{0{,}9971}{2{,}4950 \cdot 10^{-3}}$	$\frac{0{,}9965}{9{,}9790 \cdot 10^{-4}}$
3	$\frac{1{,}0067}{4{,}9891 \cdot 10^{-2}}$	$\frac{0{,}9984}{9{,}9800 \cdot 10^{-3}}$	$\frac{0{,}9968}{2{,}4945 \cdot 10^{-3}}$	$\frac{0{,}9964}{9{,}9760 \cdot 10^{-4}}$
4	$\frac{1{,}0065}{4{,}9876 \cdot 10^{-2}}$	$\frac{0{,}9978}{9{,}9750 \cdot 10^{-3}}$	$\frac{0{,}9964}{2{,}4945 \cdot 10^{-3}}$	$\frac{0{,}9961}{9{,}9780 \cdot 10^{-4}}$

„*Kohlrausch*-Walze", einem ebenso sorgfältig geprüften Stöpselrheostaten, einem Kopfhörerpaar mit Röhrenverstärker sowie einem *Philips*-Niederfrequenzgenerator G M 4260 für 1000 Hz aufgebaut und wir arbeiteten mit ihr folgendermaßen: Vorerst ermittelten wir bei jedem Versuch, das überaus handsame Philoskop betätigend, mit welchem Wert des zu erfassenden Flüssigkeitswiderstandes W_t wir rechnen mußten, um hierauf, ihm entsprechend, den Stöpselrheostaten so einzustellen, daß wir bei der nunmehr geschehenden genauen W_t-Messung stets fast in der Mitte des Brückendrahtes verblieben.

Was sich aus besagten W_t-Messungen ergab — jede wurde mindestens dreimal wiederholt — zeigt die Tabelle 4, in welcher zunächst für $\varkappa_t'$ die Ergebnisse der Rechnung:

$$\varkappa_t' = \frac{C}{W_t} - \varkappa_{H_2O,\,t} \tag{3}$$

verzeichnet sind (vgl. die spezifischen Leitfähigkeiten $\varkappa_{H_2O,\,t}$ der Destillate, mit welchen die geprüften Lösungen bereitet wurden, in der Tabelle 2!). Weiter gilt dann:

$$\overset{\square}{\Lambda}_t = \frac{10^3\,\varkappa_t'}{c_t}, \tag{4}$$

wenn c_t die Konzentration (cm^{-3}) einer Lösung bei der Temperatur t ist.

Wenn wir nun mit den in Tabelle 4 durch stärkeren Druck und Sternchen hervorgehobenen Werten in die aus dem sogenannten Quadratwurzelgesetz von *Kohlrausch* folgende Beziehung:

$$\overset{0}{\Lambda}_t = \left\{ \overset{*}{\Lambda} + \frac{\sqrt{\overset{*}{c}}\left(\overset{**}{\Lambda} - \overset{*}{\Lambda}\right)}{\sqrt{\overset{*}{c}} - \sqrt{\overset{**}{c}}} \right\}_t = \left\{ \overset{**}{\Lambda} + \frac{\sqrt{\overset{**}{c}}\left(\overset{**}{\Lambda} - \overset{*}{\Lambda}\right)}{\sqrt{\overset{*}{c}} - \sqrt{\overset{**}{c}}} \right\}_t \tag{5}$$

eingehen, dann kommen wir zu den in Tabelle 5 (S. 900) vermerkten Äquivalentleitfähigkeiten $\overset{0}{\Lambda}_t$ unserer Salze in unendlich verdünnter Lösung.

Tabelle 4.

Bei $t = 10°$ $t = 20°$ $t = 30°$

einander entsprechende Werte von

n_t $\varkappa_t'$, $\Omega^{-1}\,cm^{-1}$ $\overset{c}{\Lambda}_t$, $\Omega^{-1}\,cm^2$

bei Lösungen des Salzes 1:

			*	**
$n_{10°}$:	$5{,}0074 \cdot 10^{-2}$	$1{,}0014 \cdot 10^{-2}$	$2{,}5035 \cdot 10^{-3}$	$1{,}0014 \cdot 10^{-3}$
$\varkappa'_{10°}$:	$2{,}5795 \cdot 10^{-3}$	$5{,}5840 \cdot 10^{-4}$	$1{,}4534 \cdot 10^{-4}$	$5{,}8996 \cdot 10^{-5}$
			*	**
$\overset{c}{\Lambda}_{10°}$:	51,51	55,76	58,05	58,91
			*	**
$n_{20°}$:	$5{,}0 \cdot 10^{-2}$	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$
$\varkappa'_{20°}$:	$3{,}3185 \cdot 10^{-3}$	$7{,}1936 \cdot 10^{-4}$	$1{,}8765 \cdot 10^{-4}$	$7{,}6187 \cdot 10^{-5}$
			*	**
$\overset{c}{\Lambda}_{20°}$:	66,37	71,94	75,06	76,19
			*	**
$n_{30°}$:	$4{,}9866 \cdot 10^{-2}$	$9{,}9750 \cdot 10^{-3}$	$2{,}4942 \cdot 10^{-3}$	$9{,}9790 \cdot 10^{-4}$
$\varkappa'_{30°}$:	$4{,}1218 \cdot 10^{-3}$	$8{,}9777 \cdot 10^{-4}$	$2{,}3144 \cdot 10^{-4}$	$9{,}4690 \cdot 10^{-5}$
			*	**
$\overset{c}{\Lambda}_{30°}$:	82,66	90,00	92,79	94,89

bei Lösungen des Salzes 2:

			*	**
$n_{10°}$:	$5{,}0069 \cdot 10^{-2}$	$1{,}0016 \cdot 10^{-2}$	$2{,}5030 \cdot 10^{-3}$	$1{,}0013 \cdot 10^{-3}$
$\varkappa'_{10°}$:	$3{,}4299 \cdot 10^{-3}$	$7{,}3381 \cdot 10^{-4}$	$1{,}9071 \cdot 10^{-4}$	$7{,}7823 \cdot 10^{-5}$
			*	**
$\overset{c}{\Lambda}_{10°}$:	68,50	73,26	76,19	77,72
			*	**
$n_{20°}$:	$5{,}0 \cdot 10^{-2}$	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$
$\varkappa'_{20°}$:	$4{,}3325 \cdot 10^{-3}$	$9{,}2853 \cdot 10^{-4}$	$2{,}4243 \cdot 10^{-4}$	$9{,}7680 \cdot 10^{-5}$
			*	**
$\overset{c}{\Lambda}_{20°}$:	86,65	92,85	96,96	97,68
			*	**
$n_{30°}$:	$4{,}9860 \cdot 10^{-2}$	$9{,}9790 \cdot 10^{-3}$	$2{,}4950 \cdot 10^{-3}$	$9{,}9790 \cdot 10^{-4}$
$\varkappa'_{30°}$:	$5{,}2612 \cdot 10^{-3}$	$1{,}1345 \cdot 10^{-3}$	$2{,}9475 \cdot 10^{-4}$	$1{,}1997 \cdot 10^{-4}$
			*	**
$\overset{c}{\Lambda}_{30°}$:	105,52	113,69	118,14	120,22

bei Lösungen des Salzes 3:

			*	**
$n_{10°}$:	$5{,}0074 \cdot 10^{-2}$	$1{,}0013 \cdot 10^{-2}$	$2{,}5027 \cdot 10^{-3}$	$1{,}0011 \cdot 10^{-3}$
$\varkappa'_{10°}$:	$3{,}0471 \cdot 10^{-3}$	$6{,}5329 \cdot 10^{-4}$	$1{,}6949 \cdot 10^{-4}$	$6{,}9183 \cdot 10^{-5}$
			*	**
$\overset{c}{\Lambda}_{10°}$:	60,85	65,24	67,72	69,11
			*	**
$n_{20°}$:	$5{,}0 \cdot 10^{-2}$	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$
$\varkappa'_{20°}$:	$3{,}8984 \cdot 10^{-3}$	$8{,}3706 \cdot 10^{-4}$	$2{,}1673 \cdot 10^{-4}$	$8{,}8415 \cdot 10^{-5}$
			*	**
$\overset{c}{\Lambda}_{20°}$:	77,97	83,71	86,69	88,42
			*	**
$n_{30°}$:	$4{,}9891 \cdot 10^{-2}$	$9{,}9800 \cdot 10^{-3}$	$2{,}4945 \cdot 10^{-3}$	$9{,}9760 \cdot 10^{-4}$
$\varkappa'_{30°}$:	$4{,}8260 \cdot 10^{-3}$	$1{,}0330 \cdot 10^{-3}$	$2{,}6896 \cdot 10^{-4}$	$1{,}0951 \cdot 10^{-4}$
			*	**
$\overset{c}{\Lambda}_{30°}$:	96,73	103,51	107,82	109,78

bei Lösungen des Salzes 4:

			*	**
$n_{10°}$:	$5{,}0064 \cdot 10^{-2}$	$1{,}0012 \cdot 10^{-3}$	$2{,}5037 \cdot 10^{-3}$	$1{,}0015 \cdot 10^{-3}$
$\varkappa'_{10°}$:	$3{,}9428 \cdot 10^{-3}$	$8{,}3741 \cdot 10^{-4}$	$2{,}1750 \cdot 10^{-4}$	$8{,}7419 \cdot 10^{-5}$
			*	**
$\overset{c}{\Lambda}_{10°}$:	78,76	83,64	86,87	87,29
			*	**
$n_{20°}$:	$5{,}0 \cdot 10^{-2}$	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$
$\varkappa'_{20°}$:	$4{,}9795 \cdot 10^{-3}$	$1{,}0593 \cdot 10^{-3}$	$2{,}7286 \cdot 10^{-4}$	$1{,}1007 \cdot 10^{-4}$
			*	**
$\overset{c}{\Lambda}_{20°}$:	99,59	105,93	109,14	110,07
			*	**
$n_{30°}$:	$4{,}9876 \cdot 10^{-2}$	$9{,}9750 \cdot 10^{-3}$	$2{,}4945 \cdot 10^{-3}$	$9{,}9780 \cdot 10^{-4}$
$\varkappa'_{30°}$:	$6{,}0147 \cdot 10^{-3}$	$1{,}2887 \cdot 10^{-3}$	$3{,}3333 \cdot 10^{-4}$	$1{,}3432 \cdot 10^{-4}$
			*	**
$\overset{c}{\Lambda}_{30°}$:	120,59	129,19	133,63	134,62

Tabelle 5.

Salz	10°	20°	30°
	$\overset{0}{\Lambda}_t$, Ω^{-1} cm^2:		
1	60,39	78,13	98,50
2	80,35	98,92	123,80
3	71,50	91,40	113,15
4	88,01	111,67	136,32

Mit den Äquivalentleitfähigkeiten der Kationen K^+ bzw. Na^+ in unendlich verdünnter Lösung, nämlich[5]:

Tabelle 6.

	10°	20°	30°
	Ω^{-1} cm²:		
$\overset{0}{\Lambda}_{Na^+,\,t}$:	34,58	45,56	57,76
$\overset{0}{\Lambda}_{K^+,\,t}$:	52,51	67,29	83,15

fanden wir schließlich für die Äquivalentleitfähigkeiten der Anionen $[Au(CN)_4]^-$, $[Au(CN)_2]^-$ bei 10, 20 und 30° C in unendlich verdünnter Lösung als die Differenzen:

$$\overset{0}{\Lambda}_{An,\,t} = (\overset{0}{\Lambda} - \overset{0}{\Lambda}_{Alk^+})_t \qquad (6)$$

die folgenden Werte:

Tabelle 7.

Solvat	10°	20°	30°
	$\overset{0}{\Lambda}_{Au\,Cy_4^-}$, Ω^{-1} cm²:		
Salz 1	25,81	32,57	40,74
Salz 2	27,84	31,63	40,65
	$\overset{0}{\Lambda}_{Au\,Cy_2^-}$, Ω^{-1} cm²:		
Salz 3	36,92	45,84	55,39
Salz 4	35,50	44,38	53,17

Der erstgenannte der Verfasser erfüllt eine angenehme Pflicht, wenn er der *Akademie der Wissenschaften* verbindlich für die Förderung seiner wissenschaftlichen Arbeit über Salze der Säuren $H[Au(CN)_4]$ und $H[Au(N)_2]$ durch eine Zuwendung aus den Mitteln der *Zach*-Stiftung dankt.

[5] Zu den in der Tabelle 6 ausgewiesenen Äquivalentleitfähigkeiten kamen wir mit:

$$\Lambda_{Alk^+,\,t'} = \Lambda_{Alk^+,\,t}\, f^{(t-t')} \qquad (6)$$

rechnend, wobei wir die Faktoren f auf Grund der folgenden, im Schrifttum ausgewiesenen Grenzleitfähigkeiten ermittelten:

Tabelle 8.

	0°	18°	25°
	Ω^{-1} cm²:		
$\overset{0}{\Lambda}_{Na^+,\,t}$:	26,00	43,45	51,30
$\overset{0}{\Lambda}_{K^+,\,t}$:	40,60	64,50	74,80

Über die Einwirkung von Bleitetraacetat auf Phenole III.

Darstellung von Derivaten des 2-Oxy-o-chinols.

Von

F. Wessely, J. Kotlan und F. Sinwel.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

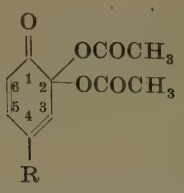
Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 30. April 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Mai 1952.)

Bei der Einwirkung von Bleitetraacetat (PbTA) in Eisessig auf p-Kresol erhielten wir[1] 2 Reaktionsprodukte: das Diacetat des 4-Methyl-2-oxy-o-chinols I und das Monoacetat des 4-Methyl-p-chinols II.

Wir wollen in dieser und den folgenden Arbeiten der im *Beilstein*, 4. Aufl., Bd. VIII, S. 16, angewendeten Nomenklatur mit der entsprechenden Bezifferung der C-Atome folgen. Das o-Chinol wird dort auch als Cyclohexadien-(1,3)-ol-(6)-on-(5), das p-Chinol als Cyclohexadien-(1,4)-ol-(6)-on-(3) bezeichnet. Diese komplizierte Nomenklatur wollen wir aber nicht gebrauchen. In der ersten Arbeit[1] hatten wir teilweise eine etwas verschiedene Nomenklatur verwandt, die wir nicht mehr verwenden wollen.

Aus I entstand durch Hydrierung mit Palladiummohr in Äthanol, wobei 1 Mol Essigsäure gebildet wird, ein Monoacetat des Homobrenzcatechins, dessen saure Verseifung dieses zweiwertige Phenol liefert. Das eben erwähnte Monoacetat des Homobrenzcatechins ist nicht ein-

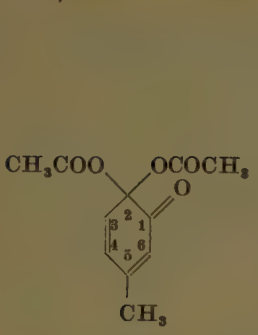


I R = —CH_3

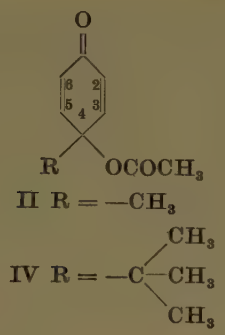
III R = —$C(CH_3)_3$

V R = —$C(CH_3)_2C_2H_5$

[1] *F. Wessely* und *F. Sinwel*, Mh. Chem. **81**, 1055 (1950).



Ia



II R = —CH_3

IV R = —$C(CH_3)_3$

heitlich. Dies zeigt sich schon in einem unscharfen Schmp. und vor allem darin, daß bei der Oxydation dieses Präparates mit PbTA unter Verbrauch von 1 Mol, die 2 Äquivalenten CH_3COO (siehe Abb. 4) entsprechen, ein Gemisch von 2 Substanzen entsteht, die bei gleicher Molekularformel verschiedene Schmp. zeigen. Der eine Stoff (Schmp. 140 bis 142°)[2] ist identisch mit I. Dem zweiten vom Schmp. 107 bis 109° muß nach den vorliegenden Ergebnissen die Formel Ia eines Diacetats des 5-Methyl-2-oxy-o-chinols zukommen. Das UV-Absorptionsspektrum von Ia ist, wie Abb. 1 zeigt, mit dem von I fast völlig gleich. Hydrierung von Ia liefert das gleiche Acetatgemisch wie I; Verseifung dieses ergibt ebenfalls Homobrenzcatechin. Damit ist also erwiesen, daß das bei der Hydrierung von I entstandene Acetat ein Gemisch der beiden isomeren Monoacetate des Homobrenzcatechins darstellt. Die Entstehung des 1-Acetoxy-2-oxy-4-methylbenzols neben dem erwarteten 1-Oxy-2-acetoxy-4-methylbenzol ist einer bei der Hydrierung vor sich gehenden Umesterung zu verdanken. Die Bildung von I bzw. von Ia aus den eben erwähnten isomeren Monoacetaten ist ein neues Beispiel für die Bildung von 2-Oxy-o-chinol-Derivaten. Nur entstehen sie aus anderen Ausgangsmaterialien als die bisher und die neu von uns dargestellten Verbindungen, nämlich aus Monoacetaten von zweiwertigen Phenolen. Besonders die Bildung von Ia ist von Interesse, wenn man das Verhalten des m-Kresols in Betracht zieht, das über 4 Äquivalente CH_3COO verbraucht und aus dem wir auch bisher kein Chinolderivat isolieren konnten. Die bei der Hydrierung von I und Ia eintretende Umesterung ist auch bei der Hydrierung der weiter unten beschriebenen Verbindungen vom Typus der Diacetate substituierter 2-Oxy-o-chinole beobachtet worden.

Da die Einwirkung von PbTA auf p-substituierte Monophenole in Eisessig einen Weg zur Darstellung schwerer zugänglicher Brenzcatechin-

[2] Sämtliche Schmp. sind im Apparat nach *Kofler* bestimmt und unkorrigiert.

derivate zu eröffnen schien, haben wir die Reaktion auch noch an anderen Beispielen untersucht. Es wurden a) p-tert.-Butylphenol, b) p-tert.-

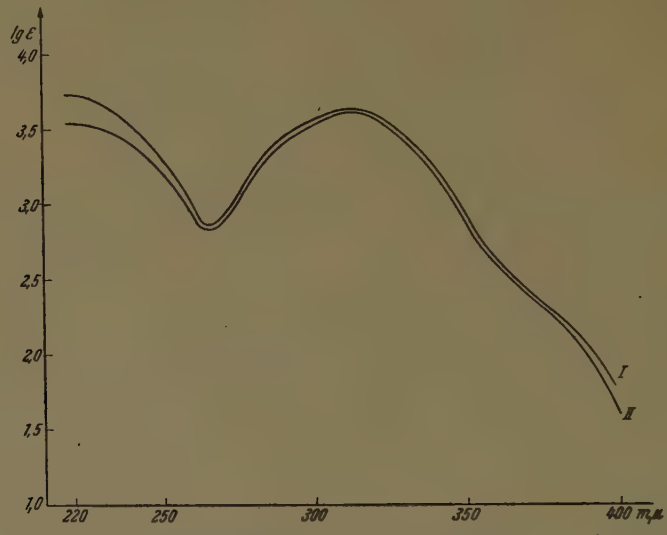


Abb. 1. UV-Absorptionsspektren in Alkohol:
I. 5-Methyl-2-oxy-o-chinoldiacetat (I a). II. 4-Methyl-2-oxy-o-chinoldiacetat (I).

Amylphenol und c) die mesoide und racemoide Form des 3,4-Di-(p-oxyphenyl)-hexans in Eisessig mit PbTA oxydiert.

Bei der Oxydation von a und b mit $^1/_{20}$ molarer PbTA-Lösung unter den früher angegebenen Bedingungen[3] wurden nach 36 Stdn. 4,12

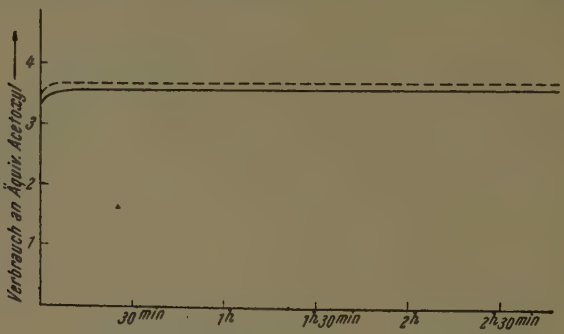


Abb. 2. ——— p-tert.-Butylphenol. –·–·– p-tert.-Amylphenol.

bzw. 4,07 Äquivalente CH_3COO verbraucht, so wie es für ein Phenol der Untergruppe 4 (p-Stellung besetzt, beide o-Stellungen frei) zu erwarten war. Auch der Δ-Wert[3] (Unterschied im PbTA-Verbrauch nach

[3] *F. Wessely, G. Lauterbach-Keil* und *F. Sinwel*, Mh. Chem. **81**, 811 (1950).

3 Min. und 36 Stdn.) von 0,6 bzw. 0,4 Äquivalenten CH_3COO ist in Übereinstimmung mit den für die Untergruppe 4 zu erwartenden Werten. Abb. 2 gibt die Zeit-Umsatzkurven wieder.

Bei den präparativen Versuchen erhielten wir aus a neben dem Diacetat des 4-tert.-Butyl-2-oxy-o-chinols III (Schmp. 93 bis 95°) das Acetat des 4-tert.-Butyl-p-chinols IV (Schmp. 40 bis 42°). Aus b wurde nur das Diacetat des 4-tert.-Amyl-2-oxy-o-chinols V (Schmp. 96 bis 98°)

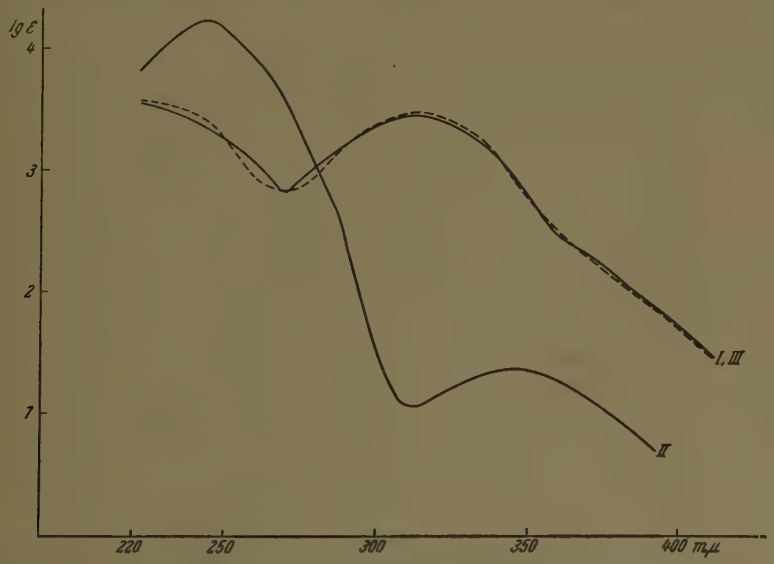


Abb. 3. UV-Absorptionsspektren in Alkohol:
—— I. 4-tert.-Butyl-2-oxy-o-chinoldiacetat (III). II. 4-tert.-Butyl-p-chinolacetat (IV).
---- III. 4-tert.-Amyl-2-oxy-o-chinoldiacetat (V).

rein isoliert. Das Acetat des 4-tert.-Amyl-p-chinols konnte noch nicht in Substanz isoliert werden. Aus Abb. 3 sind die UV-Absorptionsspektren der eben erwähnten Stoffe zu ersehen. Die Lage der Maxima und die log ε-Werte entsprechen den für die Verbindungen I bzw. II gefundenen.

Die Ergebnisse der Hydrierung sind ebenfalls mit den angegebenen Konstitutionsformeln im Einklang. III lieferte in Äthanol mit Palladiummohr ein farbloses, alkalilösliches Öl, das bei der sauren Verseifung das noch nicht in Kristallen erhaltene 1,2-Dioxy-4-tert.-butylbenzol lieferte. Es gelang aber, von diesem Stoff durch Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Pyridin ein kristallisiertes Diacetat vom Schmp. 79 bis 80° zu erhalten. IV ergab bei der Hydrierung das 4-tert.-Butylphenol. V lieferte bei der Hydrierung ein Monoacetat von sehr unscharfem Schmp., was auf die gleiche Ursache, wie sie bei der Hydrierung von I

erwähnt wurde, zurückzuführen sein wird. Die saure Verseifung dieses Acetatgemisches lieferte das 1,2-Dioxy-4-tert.-amylbenzol vom Schmp. 47 bis 49°, aus dem bei der Acetylierung ein Diacetat vom Schmp. 56 bis 58° erhalten wurde.

Die quantitative Messung des PbTA-Verbrauches des mesoiden und racemoiden 3,4-Di-(p-oxyphenyl)-hexans VIa bzw. VIb ergab einen etwas höheren PbTA-Verbrauch, als für ein Phenol der Untergruppe 4 zu erwarten wäre. Die Abb. 4 enthält auch die Zeit-Umsatzkurve für

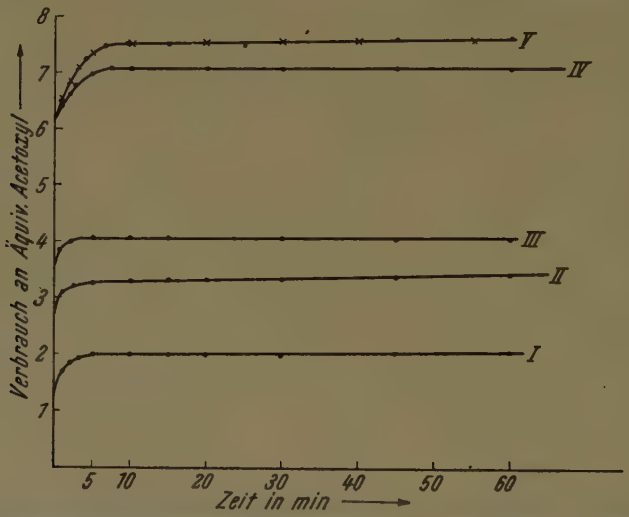
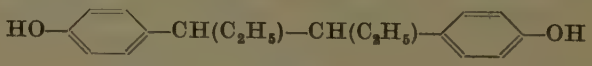


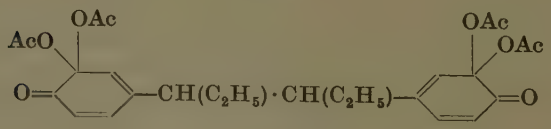
Abb. 4. I. Monoacetatgemisch des Homobrenzcatechins. II. α-Naphthol. III. β-Naphthol. IV. p-Kresol in doppelter Konzentration. V. × meso-3,4-Di-(p-oxyphenyl)-hexan. • rac.-3,4-Di-(p-oxyphenyl)-hexan.

die beiden Verbindungen im Vergleich mit der für das p-Kresol in der doppelten Konzentration.

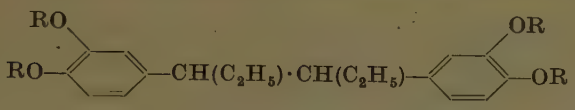
Bei der präparativen Oxydation von VIa bzw. VIb konnten wir nur die Verbindungen VIIa bzw. VIIb erhalten, die bei 194 bis 204° (Zers.) bzw. 147 bis 149° schmelzen. Das UV-Absorptionsspektrum der Verbindungen VIIa und VIIb sind in Abb. 5 enthalten.



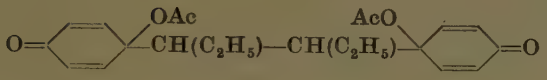
VI a, b



VII a, b



VIII a, b R = H
VIII c R = —COCH$_3$
VIII d R = —CH$_3$



IX

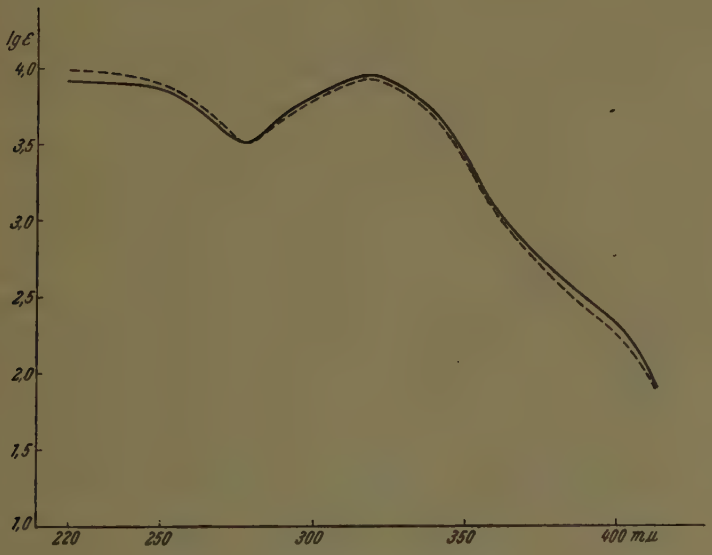


Abb. 5. UV-Absorptionsspektren in Alkohol:
—— VII a. ----- VII b.

Die Isolierung der Verbindungen IX ist uns nicht gelungen. Wir konnten für ihre Bildung keine Anzeichen finden.

Die Hydrierung der Verbindungen VII a und VII b lieferte in beiden Fällen unter Freisetzung von je 2 Mol Essigsäure ein Acetatgemisch, das bei der Verseifung die freien Verbindungen 3,4-Di-(3,4-dioxy-phenyl)-hexan VIII a (mesoid) vom Schmp. 233 bis 236° bzw. VIII b (racemoid) vom Schmp. 138° ergaben. Die Acetylierung von VIII a lieferte ein Tetraacetat VIII c vom Schmp. 167,5 bis 168°; aus VIII b konnte das Tetraacetat bisher nicht kristallisiert erhalten werden. Von VIII a wurde durch Methylierung mit Dimethylsulfat der Tetramethyläther VIII d (Schmp. 132 bis 133°) dargestellt.

Die Verbindungen VIIIa und VIIId wurden schon von *B. R. Baker*[4] auf einem anderen Weg vom Propioveratron ausgehend über das Azin[5] dargestellt. Die von diesem Autor gemachten Angaben über die Schmp. der betreffenden Verbindungen decken sich mit unseren Befunden. Wir können auch die Angaben über die stark verringerte östrogene Aktivität bestätigen. VIIIc zeigte bei der Injektion von 0,5 ml einer öligen Lösung an kastrierte Ratten noch mit 500 γ keine 100%ige östrogene Wirkung[6].

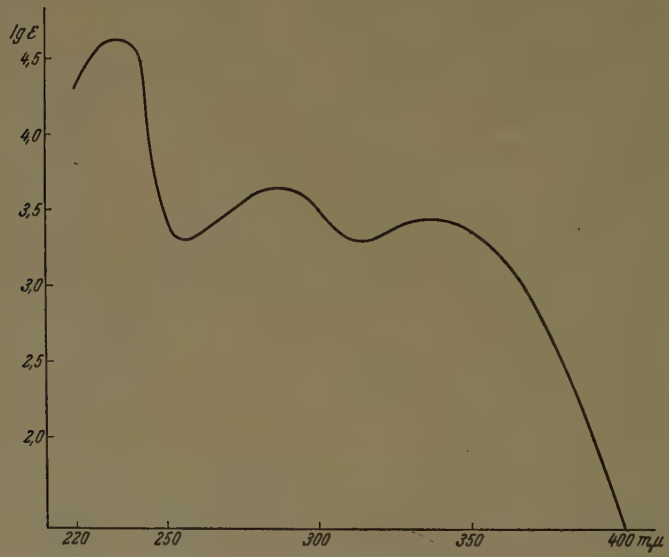


Abb. 6. UV-Absorptionsspektrum in Alkohol: 2-Oxy-o-naphthochinoldiacetat.

Von Oxyverbindungen kondensierter Ringsysteme konnten wir bisher nur die isomeren Naphthole untersuchen. In der 1. Mitteilung[3] haben wir die Einwirkung von PbTA in Eisessig auf α- und β-Naphthol quantitativ untersucht. α-Naphthol verbrauchte in 36 Stdn. 4,6, β-Naphthol 5,7 Äquivalente CH_3COO. Die neu aufgenommenen Zeit-Umsatzkurven für kürzere Reaktionszeiten sind in Abb. 4 wiedergegeben. Die Reaktion setzt also sehr rasch ein und die Hauptmenge PbTA ist schon in den ersten Minuten verbraucht. Dann folgt ein langsamerer weiterer Verbrauch, der wohl auf Nebenreaktionen zurückzuführen ist.

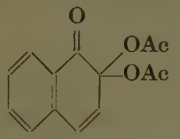
---

[4] J. Amer. chem. Soc. **65**, 1572 (1943).

[5] *Z. Földi* und *G. Fodor*, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 589 (1941).

[6] Wir danken Herrn Dr. *E. Kerschbaum* (Fa. *Sanabo*, Wien) für die Durchführung der entsprechenden Versuche.

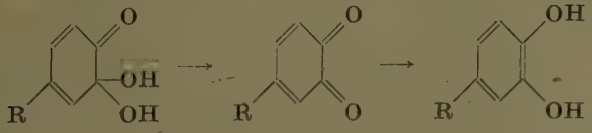
Jetzt haben wir präparative Versuche angestellt, aber bisher nur aus dem α-Isomeren wohldefinierte Produkte erhalten. Einerseits isolierten wir das 1,4-Naphthochinon, dessen Bildung nicht auffällig ist. Einigermaßen unerwartet war die Entstehung eines Stoffes der Molekularformel $C_{14}H_{12}O_5$ (Schmp. 168 bis 169°), der 2 Acetylgruppen enthielt. Das UV-Spektrum dieser Verbindung ist in Abb. 6 wiedergegeben. Die Hydrierung lieferte ein öliges Monoacetat, das bei der Acetylierung ein Diacetylprodukt vom Schmp. 108,5° ergab. In der Mischung mit dem Diacetat des 1,2-Dioxynaphthalins trat keine Depression des Schmp. ein. Es kommt also diesem PbTA-Oxydationsprodukt des α-Naphthols die Konstitution X zu und ist als Diacetat des 2-Oxy-o-naphthochinols zu bezeichnen[6a]. In der Bildung dieses Stoffes drückt sich ein charakteristischer Unterschied zwischen dem Phenol und dem α-Naphthol aus.



X

Wir erwähnen noch die Tatsache, daß alle von uns in dieser Arbeit beschriebenen Diacetate der 2-Oxy-o-chinol-Derivate und des 2-Oxy-o-naphthochinols die von *R. Criegee* und *K. Klonk*[7] beschriebene Farbreaktion mit methylalkohol. Barytlauge (Auftreten von blauen und grünen Farbtönen) geben. Dies ist auch aus der Konstitution unserer Verbindungen heraus zu erwarten. Nach *Criegee* ist die Farbe bedingt durch die Bildung eines Farbstoffes der Konstitution XI. Dessen Entstehung

kann folgendermaßen gedeutet werden: Durch die Einwirkung der OH^--Ionen des Reagens wird aus den Diacetaten der 2-Oxy-o-chinole



[6a] *Anmerkung bei der Korrektur:* In einer kürzlich erschienenen Arbeit [*A. Ebnöther, Th. M. Meyer* und *H. Schmid*, Helv. chim. Acta **35**, 910 (1952)] wird die Oxydation des 1-Oxy-4-methylnaphthalins mit PbTA beschrieben. Neben anderen Produkten finden die Autoren das Diacetat des 4-Methyl-2-oxy-o-naphthochinols.

[7] *R. Criegee* und *K. Klonk*, Liebigs Ann. Chem. **564**, 1 (1949).

zunächst XII gebildet, aus dem XIII durch H_2O-Abspaltung entsteht. Dieses liefert durch Reduktion unter dem Einfluß der methylalkohol. Barytlauge XIV den zweiten Bestandteil des Farbstoffes. Die blaue bzw. grüne Farbe tritt in unserem Falle auch bei Ausschluß von Sauerstoff ein. Die Monoacetate der o- und p-Chinole liefern erwartungsgemäß die beschriebene Farbreaktion nicht, sondern geben nur gelbe Farbtöne.

Experimenteller Teil:

Quantitative Messung des PbTA-Verbrauches. Es wurde so wie in der Arbeit von *F. Wessely* und *F. Sinwel*[1] beschrieben verfahren.

Untersuchung der Hydrierungsprodukte von I.

Reines I wurde, wie schon früher beschrieben[1], mit Pd-Mohr oder Pd-Kohle in Alkohol unter Aufnahme von 1 Mol H_2 aushydriert. Das rohe Hydrierungsprodukt wurde im Kugelrohr bei 1 Torr und 110 bis 120° als bald erstarrendes Öl übergetrieben. Die so erhaltenen Kristalle schmolzen zwischen 42 bis 59°. Nach 4maligem Umlösen aus Äther-Petroläther schmolz die Substanz noch immer unscharf zwischen 52 bis 68°.

Zum Nachweis der Uneinheitlichkeit wurde das rohe Hydrierungsprodukt mit PbTA in Eisessig oxydiert. Nachdem sich bei quantitativen Versuchen herausgestellt hatte, daß dieses scharf 2 Äquivalente Acetoxyl = 1 Mol PbTA verbrauchte, wurden 5 g mit 15 g PbTA (1 Mol) in 250 ml Eisessig bei Zimmertemp. versetzt und die sich bald braun färbende Lösung 15 Stdn. stehen gelassen. Nach dem Abdampfen des Eisessigs im Vak. auf 30 ml wurde in Wasser gegossen, mit Äther erschöpfend extrahiert und nach dem Entsäuern der Ätherlösung mit $NaHCO_3$ und Trocknen der Rückstand im Vak. destilliert. Bei einer Badtemp. von 110° ging bei 0,01 Torr ein gelb gefärbtes Öl (1,3 g) über. Der bedeutende Rest blieb als nicht destillierbares, dunkles Harz zurück. Beim Anreiben des öligen Destillates mit Äther wurde ein Teil (0,6 g) in Form von Kristallen vom Schmp. 140° nach weiterem Umlösen aus Eisessig erhalten. Das Ausbleiben einer Depression in der Mischung mit I erwies die Identität der erhaltenen Verbindung mit I. Die ätherische Mutterlauge ergab auf Zusatz von Petroläther eine weitere Kristallisation (0,5 g) vom Rohschmp. 95 bis 100°. Durch Umlösen aus Äther-Petroläther wurde die Substanz Ia vom Schmp. 108 bis 109° erhalten. Mit I gemischt, wurde eine große Depression des Schmp. beobachtet.

$C_{11}H_{12}O_5$. Ber. C 58,93, H 5,40. Gef. C 59,23, H 5,50.

Bei der Hydrierung von Ia (0,2 g) in Äthanol mit Pd-Kohle wurde 1 Mol H_2 innerhalb von 10 Min. aufgenommen. Das Reduktionsprodukt zeigte die gleichen Eigenschaften wie das Hydrierungsprodukt von I. Der Schmp. lag in dem gleichen breiten Temperaturbereich und die saure Verseifung in der Hitze (0,2 g in 10 ml Äthanol mit 4 ml 10%iger H_2SO_4) lieferte in 3 Stdn. nach der üblichen Aufarbeitung reines Homobrenzcatechin.

Oxydation von p-tert.-Butylphenol mit PbTA.

10 g eines Handelspräparates (Eastman-Kodak), welches bis zur Schmelzpunktskonstanz (102°) aus Äther-Petroläther umgelöst worden war, wurde in 450 ml Eisessig mit 80 g PbTA (75%ig) oxydiert. Nach 18stünd. Stehen

bei Zimmertemp. und Abdampfen der tiefrotbraunen Lösung auf ein Zehntel ihres Volumens im Vak. kochten wir den harzigen Rückstand mehrmals einige Stdn. mit Äther. Dabei fallen die Pb-Salze pulvrig aus. Die vereinigten Ätherauszüge hinterließen nach dem Entsäuern mit $NaHCO_3$-Lösung, Trocknen über Na_2SO_4 und Abdampfen 13,7 g eines dunklen, zähen Öles. Dieses wurde zunächst einer Destillation bei 0,001 Torr bei 90 bis 110° Badtemp. unterworfen und lieferte 55% (bezogen auf das Rohprodukt) eines hellgelben, zähen Öles als Destillat, während der Rest als nicht destillierbares dunkles Harz zurückblieb. Aus der Lösung des Destillates in Äther-Petroläther (1 : 9) kristallisierte nach längerem Stehen III aus. Aus 3,33 g des rohen Destillates wurden 1,12 g III, das sind 14% d. Th. erhalten. Nach mehrmaligem Umlösen aus Äther-Petroläther lag der Schmp. bei 93 bis 95°.

$C_{14}H_{18}O_5$. Ber. C 63,13, H 6,81. Gef. C 63,14, H 6,61.

Die Mutterlauge von III wurde der chromatographischen Reinigung an Al_2O_3 unterworfen. Es wurde ein Präparat nach *Brockmann* verwendet, das durch Auswaschen mit verd. Salzsäure und Auswaschen mit Wasser vorbehandelt worden war, da sich herausgestellt hatte, daß alkalibeladenes Al_2O_3 schlecht wirksam war. Eluiert wurde zuerst mit einem Äther-Petroläthergemisch (3 : 7): Fraktion I, dann mit reinem Äther: Fraktion II und endlich mit Alkohol: Fraktion III. Für 3,33 g bei der oben beschriebenen Destillation erhaltenen Öles wurden 120 g Al_2O_3 verwendet.

Fraktion I lieferte III. Aus Fraktion II und III wurde IV durch Umlösen aus Äther-Petroläther bei — 70° gewonnen, und zwar aus 3,33 g Destillat 0,32 g (5,4% d. Th.). Die Verbindung IV schmolz nach mehrmaligem Umlösen aus Äther-Petroläther bei 40 bis 42°.

$C_{12}H_{16}O_3$. Ber. C 69,19, H 7,75. Gef. C 69,18, H 7,80.

Die neben III und IV erhaltenen öligen Stoffe konnten noch nicht näher charakterisiert werden.

Hydrierung von III und IV.

III lieferte bei der Hydrierung mit Pd-Mohr in Alkohol unter Aufnahme von 1 Mol H_2 ein farbloses, alkalilösliches Öl, das bei der Verseifung mit 10%iger H_2SO_4 in Äthanol *1,2-Dioxy-4-tert.-butylbenzol* (mit $FeCl_3$ Grünfärbung, die auf Na_2CO_3-Zusatz in Violett umschlägt) lieferte. Es war noch nicht zur Kristallisation zu bringen. Hingegen lieferte Acetylierung mit Pyridin und Essigsäureanhydrid das *Diacetat des 2wertigen Phenols* vom Schmp. 78,5 bis 80°.

$C_{14}H_{18}O_4$. Ber. C 67,16, H 7,25. Gef. C 66,79, H 7,31.

IV ergab bei der unter den oben angeführten Bedingungen ausgeführten Hydrierung (1 Mol H_2-Verbrauch) 4-tert.-Butylphenol in quantitativer Ausbeute.

Oxydation von p-tert.-Amylphenol.

8 g eines Handelspräparates (Eastman-Kodak), welches bis zur Schmelzpunktskonstanz (94 bis 95°) aus Äther-Petroläther umgelöst worden war, wurden in 500 ml Eisessig mit 80 g PbTA (75%ig) oxydiert. Die weitere Aufarbeitung erfolgte, wie beim p-tert.-Butylphenol beschrieben. Die Destillation des Rohproduktes bei 0,001 Torr und einer Badtemp. von 90 bis 120° lieferte 7,1 g eines zähen gelben Öles, das zum größten Teil kristallisierte.

Umlösen dieser von dem Öl abgepreßten Kristalle aus Äther-Petroläther lieferte 4,55 g, das sind 34% d. Th. blaßgrüner Nadeln von V mit dem Schmp. 96 bis 98°.

$C_{15}H_{20}O_5$. Ber. C 64,25, H 7,19. Gef. C 64,00, H 7,23.

Die chromatographische Reinigung des nicht kristallisierten Anteils des oben beschriebenen Destillates lieferte weitere Mengen von V, das erwartete Monoacetat des 4-p-tert.-Amyl-p-chinols konnte dagegen nicht isoliert werden.

Hydrierung von V unter den üblichen Bedingungen lieferte ein alkalilösliches, sehr unscharf (59 bis 82°) schmelzendes Produkt, das die analytischen Resultate für ein Monoacetat des 1,2-Dioxy-4-tert.-amylbenzols lieferte und, wie im theoret. Teil angeführt wurde, ein Gemisch der beiden möglichen Monoacetate darstellen dürfte.

$C_{13}H_{18}O_3$. Ber. C 70,24, H 8,16. Gef. C 69,95, H 8,13.

Aus diesem Gemisch wurde durch saure Verseifung das 1,2-Dioxy-4-tert.-amylbenzol vom Schmp. 47 bis 49° erhalten.

$C_{11}H_{16}O_2$. Ber. C 73,30, H 8,95. Gef. C 73,36, H 8,83.

Oxydation des mesoiden (VIa) und racemoiden (VIb) 3,4-Di-(p-oxyphenyl)-hexans.

Zu 5 g *mesoider Verbindung VIa* (Hexöstrol), bei Raumtemp. in 500 ml Eisessig suspendiert, setzte man 34,9 g PbTA (88,2%ig), das sind auf 1 Mol Hexöstrol 3,75 Mol PbTA, in Portionen unter kräftigem Schütteln zu. Das Hexöstrol ging bald in Lösung, die sich dunkel färbte. Nach dem völligen Verbrauch des PbTA wurde der Eisessig bis auf 30 ml bei 12 mm abdestilliert und der Rückstand 3mal mit je 250 ml trockenem Benzol $^1/_2$ Std. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abdampfen der vereinigten Benzollösungen unter vermindertem Druck lösten wir den Rückstand in wenig heißem Eisessig, aus dem schöne, schwach gelblich gefärbte Kristalle von VIIa ausfielen, deren Menge nach 2maligem Umlösen aus Eisessig 2,9 g, das sind 31,2% d. Th. betrug. Schmp. 194 bis 204°.

$C_{26}H_{30}O_{10}$. Ber. C 62,13, H 6,02, CH_3CO 34,27.

Gef. C 61,91, H 6,17, CH_3CO 34,56.

Bei der katalytischen *Hydrierung von VIIa* werden mit Pd-Mohr und Pd-Kohle (10%ig) in Eisessig oder Äthanol 2 Mole Wasserstoff aufgenommen und 2 Mole Essigsäure gebildet. 0,18 g Substanz werden in 20 ml Alkohol suspendiert, 40 mg Pd-Mohr zugesetzt und in dem früher beschriebenen Apparat, der eine Filtration des Katalysators in Wasserstoffatmosphäre erlaubt[8], hydriert. Im Laufe der Hydrierung geht die Substanz in Lösung. Von der vom Katalysator abfiltrierten Lösung wurde ein genaues Volumen zur quantitativen Bestimmung der Essigsäure entnommen. Die Titration bestätigte die Abspaltung von 2 Mol Essigsäure aus VIIa bei der Hydrierung. Der Schmp. des Hydrierungsproduktes ist sehr unscharf 180 bis 192°. Die Substanz ist schwer löslich in Benzol, Äther, Eisessig, leicht löslich in Äthanol. Gegen Alkali ist die Substanz bei Gegenwart von Sauerstoff empfindlich. Wir haben uns mit ihrer weiteren Reinigung nicht befaßt, glauben aber,

[8] *F. Wessely, A. Münster* und *K. Schönol*, Mh. Chem. 68, 313 (1936).

daß es sich bei ihr ebenfalls um ein Gemisch der isomeren Diacetate von VIIIa handelt, von welchen in diesem Falle 3 Isomere möglich sind.

Die Verseifung dieses Diacetylgemisches VIIIa wurde mit 10%iger H_2SO_4 in Äthanol durchgeführt, wie wir es auf S. 911 beschrieben. Das Reaktionsprodukt fiel, aus 50%iger Essigsäure umgelöst, in weißen Kristallen vom Schmp. 233 bis 236° an.

Die Tetramethylverbindung VIIId wurde durch eine in N_2-Atmosphäre durchgeführte Methylierung mit Dimethylsulfat gewonnen. Dazu wurden 0,2 g Tetraacetylverbindung VIIIc in 10 ml Methanol mit 0,5 g NaOH $^1/_2$ Std. im N_2-Strom auf dem Wasserbad erhitzt. Dann fügten wir bei 50° im N_2-Strom portionenweise abwechselnd 7,5 g Dimethylsulfat und die entsprechende Menge NaOH in Methanol (diese Lösung war vorher im N_2-Strom ausgekocht worden) zu. Die Lösung wurde immer schwach alkalisch gehalten. Nach dem Abdampfen des Methanols wurde der Rückstand mit Wasser versetzt, mit Äther aufgenommen und der Rückstand dieser Lösung nach dem Trocknen destilliert. Bei 165 bis 175° Badtemp. ging bei 0,001 Torr ein beim Anreiben mit Äthanol bald kristallisierendes Öl über. Die Kristalle schmolzen nach dem Umlösen aus Äthanol bei 132 bis 133°.

$C_{22}H_{30}O_4$. Ber. OCH_3 34,62. Gef. OCH_3 34,72.

Zu 5 g bei Raumtemp. in 500 ml Eisessig gelöstem *racemoiden 3,4-Di-(p-oxyphenyl)-hexan VIb* wurden 34,9 g PbTA (88,2%ig), das sind auf 1 Mol VIb 3,75 Mole PbTA, in Portionen unter ständigem Schütteln zugesetzt. Nach dem völligen Verbrauch des PbTA wurde der Eisessig bei 12 mm auf 50 ml abdestilliert und der Rückstand unter Rühren in 500 ml Wasser eingegossen. Daraus wurde das Reaktionsprodukt durch 3maliges Ausschütteln mit je 250 ml Benzol entfernt. Nach dem Entsäuern der Benzollösung mit wäßr. Bicarbonatlösung dampften wir jene unter vermindertem Druck auf 50 ml ein. Da aus dieser Lösung keine Kristalle zu erhalten waren, das Reaktionsprodukt sich ferner bei der Destillation auch unter stark vermindertem Druck zersetzte, wurde die Reinigung durch Chromatographie an Al_2O_3 nach *Brockmann*, das, wie auf S. 911 beschrieben, mit Salzsäure behandelt war, durchgeführt. Für den obigen Ansatz wurde eine Säule von 16 cm Länge und einem Durchmesser von 3 cm angewandt. Beim Eluieren mit Benzol ging das Reaktionsprodukt in das Eluat, während an der Säule die stark gefärbten Verunreinigungen haften blieben. In den einzelnen Fraktionen sind wechselnde Mengen des Reaktionsproduktes enthalten. Sobald das Benzoleluat farblos durchrinnt, wurde unterbrochen. Die einzelnen Benzoleluate wurden vereinigt und im Vak. zur Trockene eingedampft. Der Rückstand kristallisiert beim Anreiben mit Äther. Nach dem Umlösen aus wenig Eisessig wurden aus dem obigen Ansatz 0,94 g der Substanz VIIb, das sind 10% d. Th. vom Schmp. 147 bis 149° erhalten.

$C_{26}H_{30}O_{10}$. Ber. C 62,13, H 6,02. Gef. C 61,98, H 6,18.

Bei der katalytischen *Hydrierung von VIIb* mit Pd-Kohle (10%ig) in Äthanol wurden 2 Mol H_2 aufgenommen. Das rohe Hydrierungsprodukt stellt ein Öl dar, das wir ohne weitere Reinigung mit 10%iger H_2SO_4 in Äthanol, wie oben beschrieben, verseiften. Das Verseifungsprodukt wurde bei 0,001 Torr und einer Badtemp. von 180 bis 190° destilliert und das glasig erstarrende Produkt VIIIb aus Eisessig-Wasser umgelöst. Schmp. 138°.

$C_{18}H_{22}O_4$. Ber. C 71,30, H 7,35. Gef. C 71,33, H 7,23.

Oxydation des α-Naphthols.

5 g α-Naphthol wurden in 300 ml Eisessig gelöst und 32 g PbTA (80%ig), das sind 3,3 Äquivalente CH_3COO portionenweise unter Schütteln bei Zimmertemp. zugesetzt. Nach dem Verbrauch des PbTA und dem Abdampfen des Eisessigs bei 12 mm auf 30 ml in 500 ml Wasser gegossen, schied sich eine amorphe, teerige Masse aus. Nach dem Abfiltrieren dieser wurde die wäßr. Lösung mit Äther extrahiert. Auch die teerige Masse wurde nach dem Trocknen im Soxhlet erschöpfend mit Äther behandelt. Dabei schieden sich im Äther Kristalle ab, von welchen die braungefärbte Ätherlösung abdekantiert wurde.

Die Kristalle wurden mit kaltem Alkohol gewaschen, wobei Verunreinigungen in Lösung gingen, und dann aus Eisessig umgelöst. So wurden 1,18 g, das sind 13,1% d. Th., der Substanz X vom Schmp. 167,5 bis 168,5° erhalten. Sie sind schwer löslich in Petroläther, Alkohol, Äther und Eisessig, leicht löslich in Benzol.

$C_{14}H_{12}O_5$. Ber. C 64,59, H 4,65, CH_3CO 33,07.
Gef. C 64,49, H 4,61, CH_3CO 33,43.

Die oben erhaltenen ätherischen Lösungen wurden vereinigt und nach dem Abdampfen des Äthers der Rückstand im Vak. erhitzt. Bei 80 bis 110° Badtemp. und 1 Torr sublimierten gelb gefärbte Kristalle über, die bei 117 bis 123° schmolzen. Nach dem Umlösen aus Äther-Petroläther lag der Schmp. bei 125 bis 126°. Der Mischschmp. mit 1,4-Naphthochinon gab keine Depression. Ausbeute 0,52 g, das sind 9,3% d. Th.

Nach dem Übergehen des Chinons destillierten noch weitere Mengen von X bei 150° Badtemp. und 1 Torr über, die mit dem oben gewonnenen Produkt vereinigt wurden.

Bei der *katalytischen Hydrierung von X* mit Pd-Mohr in Eisessig wurde 1 Mol Wasserstoff aufgenommen. Das Hydrierungsprodukt, das ein Öl darstellte, wurde mit Essigsäureanhydrid und Pyridin acetyliert und lieferte eine Substanz, die nach dem Umlösen aus Eisessig bei 108,5° schmolz und mit einem Diacetat des 1,2-Dioxynaphthalins, das durch katalytische Reduktion des nach *K. Lagodzinski* und *D. Hardine*[9] dargestellten 1,2-Naphthochinons und nachfolgende Acetylierung dargestellt worden war, keine Depression ergab.

Die UV-Absorptionsspektren wurden in einem *Beckman*-Spektrophotometer bestimmt.

Die Analysen wurden von Herrn Dr. *G. Kainz* im Mikrolaboratorium des II. Chemischen Institutes durchgeführt.

[9] Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 3070 (1894).

Über das β-(4-Chinolyl)-äthylamin und seine Derivate.

VI. Mitteilung über die Konstitution des Calycanthins.

Von

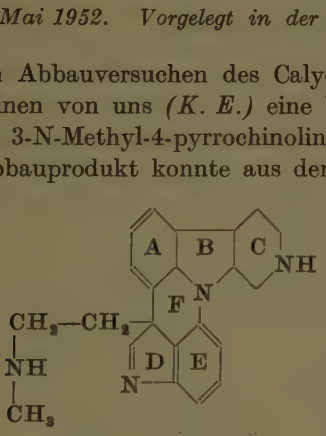
K. Eiter und E. Mrazek.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

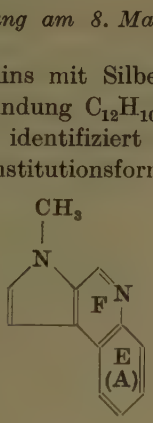
Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 3. Mai 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Mai 1952.)

Bei oxydativen Abbauversuchen des Calycanthins mit Silberacetat wurde von dem einen von uns *(K. E.)* eine Verbindung $C_{12}H_{10}N_2$[1] erhalten, welche als 3-N-Methyl-4-pyrrochinolin (II) identifiziert werden konnte. Dieses Abbauprodukt konnte aus der Konstitutionsformel (I),



I



II

die für dieses Alkaloid seinerzeit von *G. Barger* und Mitarbeitern[2] vorgeschlagen und bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch nicht widerlegt worden war, nur unter gewissen Annahmen verstanden werden. Die von *Barger* formulierte Methylaminoäthyl-Seitenkette hätte unter gleichzeitiger Zerstörung der Ringe A, B, C, D bzw. B, C, D, E und Dehydrierung zum Chinolinringsystem hin ringschließen müssen, wobei dann 3-N-Methyl-4-pyrrochinolin (II) gebildet worden wäre.

---

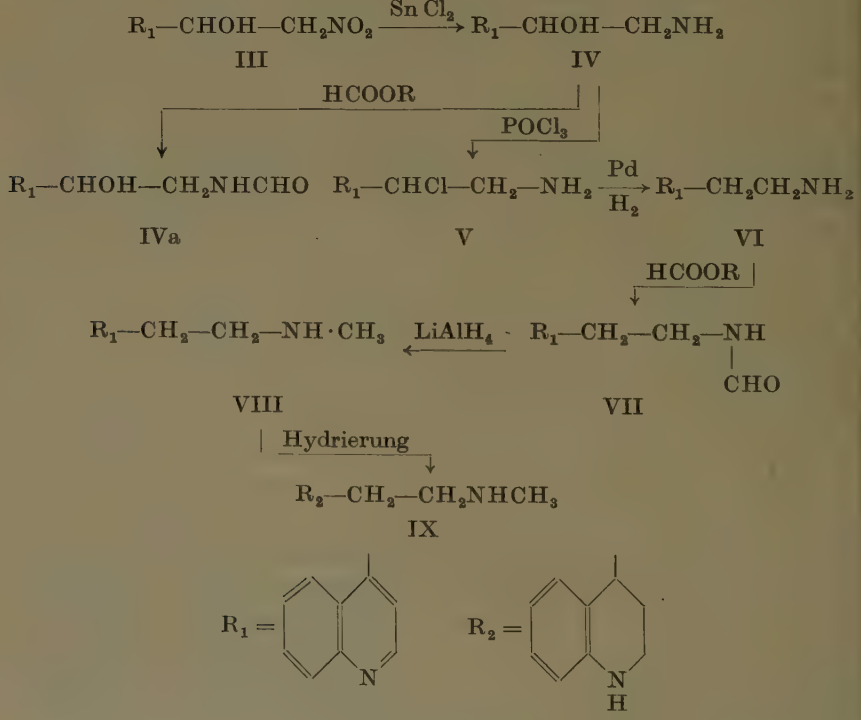
[1] Mh. Chem. **80**, 607 (1949). Formel V dieser Arbeit ist durch obige Formel I zu ersetzen.

[2] J. chem. Soc. London **1939**, 510.

Wir haben nun versucht, Beweise zu erbringen, ob ein derartiger Reaktionsverlauf bei der Silberacetatoxydation des Calycanthins vorliegt oder ob das Pyrrochinolinringsystem im Calycanthinmolekül bereits als solches vorhanden ist, diese Ringschlüsse unter den oben angegebenen Bedingungen also nicht stattfinden und daher die Strukturformel von *G. Barger* zu revidieren ist.

Um also weitgehend ähnliche Verhältnisse wie in dem partiell hydrierten Ringsystem E (A), F der oben angegebenen Calycanthinformel zu schaffen, gingen unsere Versuche dahin, das noch unbekannte β-(4-1,2,3,4-Tetrahydrochinolyl)-N-methyl-äthylamin (IX) herzustellen. In dieser Verbindung liegt der Pyridinkern in ähnlicher Weise wie in der von *Barger* angegebenen Strukturformel hydriert vor.

Die Synthese führte zuerst zum β-(4-Chinolyl)-N-methyläthylamin (VIII), welches durch Hydrierung die Tetrahydroverbindung (IX) liefern sollte.



C. E. Kwartler und *H. G. Lindwall*[3] sowie *A. Phillips*[4] hatten das β-(4-Chinolyl)-β-oxy-nitroäthan (III) bereits beschrieben. Durch Reduk-

[3] J. Amer. chem. Soc. **59**, 524 (1937).
[4] J. Amer. chem. Soc. **70**, 452 (1948).

tion dieses Nitroalkohols mit der berechnten Menge $SnCl_2$ erhielten wir den entsprechenden Aminoalkohol (IV), der angeblich von *A. Kaufmann, M. Kunkler* und *H. Peyer*[5] auf völlig anderem Wege hergestellt worden war; diese Autoren geben für den Aminoalkohol (IV) ein Pikrat mit dem Schmp. 202° an; es gelang uns nicht, den durch $SnCl_2$-Reduktion erhaltenen Aminoalkohol in ein Pikrat überzuführen. Durch Umsatz des Aminoalkohols mit Ameisensäureester erhielten wir jedoch eine gut kristallisierende N-Formylverbindung vom Schmp. 161° (IVa).

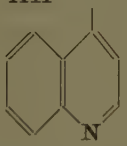
Das β-(4-Chinolyl)-β-oxy-äthylamin (IV) wurde nun durch Umsatz mit $POCl_3$ in das β-Chloräthylamin (V) überführt, das durch katalytische Reduktion mit Pd-Tierkohle das vorerst gesuchte β-(4-Chinolyl)-äthylamin (VI) ergab. (Beim Austausch des alkoholischen Hydroxyls durch Chlor treten vermutlich Nebenreaktionen ein, so daß jeweils stark wechselnde Ausbeuten erhalten wurden.) Das auf diesem Weg erhaltene Äthylamin (VI) war ein farbloses, stark basisches Öl, welches mit Pikrinsäure ein rotgelbes, polymorphes Dipikrat mit im experimentellen Teil näher beschriebenem Schmelzpunktsverhalten lieferte.

Da auf diesem Wege etwas größere Mengen des gesuchten Äthylamins (VI) schwierig herzustellen waren, verließen wir diesen Syntheseweg zugunsten einer anderen Reaktionsfolge, welche ihren Ausgang vom 4-Chinolyl-essigsäureäthylester (X) nahm. Wurde dieser von *W. Borsche* und *L. Bütschli*[6] beschriebene Ester (X), der nach dieser Methode in ausgezeichneter Ausbeute erhalten werden kann, mit $LiAlH_4$ in Äther reduziert, so erhielten wir β-(4-Chinolyl)-äthanol (XI) in beinahe quantitativer Ausbeute. Dieser Alkohol war früher von *W. Königs*[7] und *J. Meisenheimer*[8] durch Kondensation von Lepidin mit Formaldehyd in schlechter Ausbeute dargestellt worden; der Schmp. unseres Alkoholpikrates war in voller Übereinstimmung mit demjenigen von *Königs* und *Meisenheimer* gefunden worden.

$$\underset{\text{X}}{R_1{-}CH_2{-}COOC_2H_5} \xrightarrow{LiAlH_4} \underset{\text{XI}}{R_1{-}CH_2{-}CH_2OH} \xrightarrow{HBr}$$

$$\text{VIII} \xleftarrow{NH_2{\cdot}CH_3} [R_1{-}CH_2{-}CH_2Br]{\cdot}HBr \xrightarrow{NH_3} \text{VI}$$

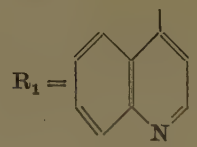
XII

$R_1 =$ 

[5] Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 63 (1913).
[6] Liebigs Ann. Chem. **529**, 272 (1937).
[7] Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 2370 (1898).
[8] Liebigs Ann. Chem. **420**, 219 (1920).

Wurde dieses β-(4-Chinolyl)-äthanol (XI) mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure im Bombenrohr umgesetzt, so resultierte hieraus ein ω-Brom-hydrobromid (XII), das als Rohprodukt sofort mit Ammoniak bzw. Methylamin zu den entsprechenden Aminen umgesetzt werden konnte. Das so gewonnene Amin (VI) war identisch mit der auf dem eingangs beschriebenen Wege hergestellten Base. Durch Formylierung des Chinolyläthylamins konnte die ω-N-Formylverbindung (VII) hergestellt werden, welche nach Reduktion mit $LiAlH_4$ die N-monomethylierte Base (VIII) ergab, die wieder mit der durch Umsatz des Brom-hydrobromids (XII) mit Methylamin erhaltenen Verbindung identisch war.

Zwei weitere Wege hätten theoretisch ebenfalls zum β-(4-Chinolyl)-äthylamin (VI) und seiner ω-N-Methylverbindung (VIII) führen müssen, und zwar die Reduktion des 4-Chinolyl-acetonitrils (XIII) bzw. die Reduktion des 4-Chinolyl-essigsäure-N-methylamids (XIV) mit $LiAlH_4$. Das gleichfalls von *W. Borsche* und *L. Bütschli*[6] bereits beschriebene 4-Chinolyl-acetonitril (XIII) wurde sowohl in Äther als auch in Tetrahydrofuran der $LiAlH_4$-Reduktion unterworfen, wobei zu unserer Überraschung jedoch nur Spuren des gesuchten Amins isoliert werden konnten. Die unter gleichen Bedingungen versuchte Reduktion des 4-Chinolyl-N-methyl-acetamids (XIV), das durch Umsatz des 4-Chinolylessigsäure-äthylesters mit Methylaminlösung in guter Ausbeute erhalten worden war, ergab ebenfalls nur Spuren der methylierten Base. 4-Chinolyl-



$$R_1—CH_2CN \xrightarrow{LiAlH_4} VI$$

XIII

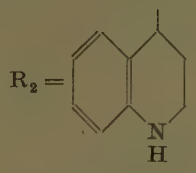
$$X \xrightarrow{NH_2 \cdot CH_3} R_1—CH_2—CONH—CH_3 \xrightarrow{LiAlH_4} VIII$$

XIV

acetonitril (XIII) war jedoch das gegebene Ausgangsmaterial, aus welchem durch Reduktion mit Natrium-Alkohol sofort das β-(4-1,2,3,4-Tetrahydrochinolyl)-äthylamin (XV) erhalten werden konnte. Diese ölige Base zeichnet sich wie auch einige noch zu beschreibende Derivate des Tetrahydrochinolins dadurch aus, daß keine kristallisierenden Pikrate herstellbar sind. Versuche, kristallisierte N-acylierte Derivate herzustellen, waren jedenfalls bei Verwendung von Acetanhydrid und p-Nitrobenzoylchlorid erfolglos. Das Tetrahydrochinolyl-äthylamin (XV) ergab nach der Formylierung mit Ameisensäureester eine destillierbare ölige Verbindung (XVI), welche nach langem Stehen Kristallisationstendenzen

zeigte. Auch diese Formylverbindung (XVI) konnte wieder durch Reduktion mit $LiAlH_4$ in die ω-N-methylierte Base (IX) überführt werden, die gleichfalls ölig war und kein kristallisiertes Pikrat ergab.

Auffälligerweise zeigte das β-(4-1,2,3,4-Tetrahydrochinolyl)-äthylamin (XV), seine Formylverbindung (XVI) und die entsprechende N-Methylverbindung (IX) mit *Ehrlichs* Aldehyd und konz. Salzsäure eine intensive Rotviolettfärbung, wie sie sonst nur in der Pyrrol- bzw. Indolreihe beobachtet werden kann.



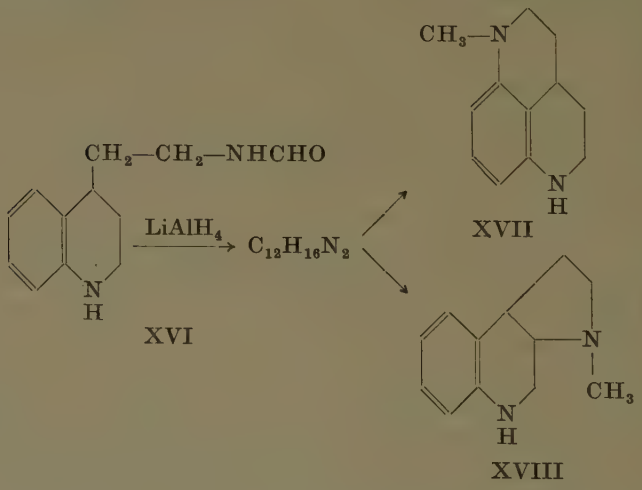
$$\text{XIII} \xrightarrow[\text{Alkohol}]{\text{Na}} \underset{\text{XV}}{R_2{-}CH_2{-}CH_2NH_2} \xrightarrow{HCOOR} \underset{\text{XVI}}{R_2{-}CH_2{-}CH(NH{-}CHO)} \xrightarrow{LiAlH_4} \text{IX}$$

Mit dem β-(4-1,2,3,4-Tetrahydrochinolyl)-N-methyläthylamin (IX) hatten wir also die für Ringschlußversuche mit Silberacetat gewünschte Verbindung in Händen; die Oxydationsversuche, welche in Analogie zum Naturstoff unter Dehydrierung Ringschluß zum 3-N-Methyl-4-pyrrochinolin (II) ergeben sollten, verliefen jedoch nicht in der als Arbeitshypothese angenommenen Weise. Bei einem solchen Oxydationsversuch wurde nur β-(4-Chinolyl)-N-methyl-äthylamin (VIII) erhalten; Silberacetat bewirkte also ausschließlich die Dehydrierung des Pyridinkernes ohne sekundäre Zyklisation. Wurde β-(4-Chinolyl)-N-methyl-äthylamin (VIII) darüber hinaus nochmals längere Zeit mit Silberacetat gekocht, so konnte neben unverändertem β-(4-Chinolyl)-N-methyl-äthylamin in geringen Mengen auch 4-Äthylchinolin als Pikrat isoliert werden. Diese Versuche lassen es sehr wahrscheinlich erscheinen, daß im Calycanthin das Pyrrochinolinringsystem bereits vorhanden und demnach die Strukturformel nach *Barger* unzutreffend ist.

Daß Zyklisationen der N-alkylierten β-(4-1,2,3,4-Tetrahydrochinolyl)-äthylamine unter gewissen Umständen erfolgen, konnten wir, allerdings bei einer wesentlich anderen Reaktion als sie die Silberacetatoxydation darstellt, beobachten. Wird nämlich die N-Formylverbindung des β-(4-1,2,3,4-Tetrahydrochinolyl)-äthylamins (XVI) in Tetrahydrofuran mit $LiAlH_4$ bestimmter Provenienz reduziert, so erhält man neben der erwarteten öligen N-Methylverbindung (IX) als Vorlauf bei der Hochvakuumfraktionierung des anfallenden Substanzgemisches eine Verbindung vom Schmp. 148°, welche sich überraschenderweise durch große Kristallisationsfreudigkeit auszeichnet.

Nur bei Verwendung eines Lithiumaluminiumhydrids, das äußerlich dunkelgrau und kristallin erschien, wie wir es als „Lithiumaluminiumhydrid practical" von der Firma „Fluka", St. Gallen (Schweiz), bezogen hatten, waren diese Versuche reproduzierbar. $LiAlH_4$ der gleichen Firma mit der Bezeichnung „Lithiumaluminiumhydrid purum", welches hellgrau und pulvrig war, führte bei der Reduktion der Formylverbindung (XVI) ausschließlich zum N-Methylprodukt (IX). Eine Nachfrage bei der Erzeugerfirma erbrachte keine Angaben über die genaue analytische Zusammensetzung des einen oder anderen Lithiumaluminiumhydrids; nach Angabe der Firma „Fluka" kommt das seinerzeitige „Lithiumaluminiumhydrid practical" jetzt infolge seines hohen $LiAlH_4$-Gehaltes nur mehr unter der Bezeichnung „Lithiumaluminiumhydrid purum" in den Handel. Die von uns beobachtete Verschiedenheit der Präparate im äußeren Aussehen wurde ohne Erklärung bestätigt.

Die unter diesen interessanten Bedingungen erhaltene Verbindung vom Schmp. 148° besitzt die Bruttoformel $C_{12}H_{16}N_2$; die Substanz enthält eine N-Methylgruppe und ein nach *Zerewitinoff* bestimmbares aktives H-Atom. C-Methylgruppen nach *Kuhn-Roth* waren nicht nachweisbar. Für die Verbindung können zwei Konstitutionsformeln aufgestellt werden (XVII), (XVIII), die sich dadurch unterscheiden, daß der Ringschluß der Methyl-aminoäthyl-Seitenkette bzw. einer intermediären Vorstufe einmal nach Stellung 3 (XVIII), das andere Mal nach Stellung 5 (XVII) erfolgt sein müßte.



Die *Ehrlich*sche Reaktion mit Dimethylaminobenzaldehyd und konz. Salzsäure war sehr stark positiv, ein Befund, welcher angesichts der Tatsache, daß auch die hydrierten Chinolyl-äthylamine positiven Ausfall der Farbreaktion geben, nicht mehr die ursprüngliche Beweiskraft besitzt.

Das UV-Absorptionsspektrum der Verbindung vom Schmp. 148° zeigt gegenüber dem Spektrum des 3-N-Methyl-4-pyrrochinolins Ab-

weichungen, vor allem was die kurzwellige Bande des Spektrums und die Extinktionen betrifft. Die infolge weitgehender Hydrierung erwartete Verschiebung der Absorptionsbanden in den kurzwelligen Bereich konnte im Spektrum nicht beobachtet werden.

Bei Annahme einer hydrierten Pyrrochinolinstruktur für die fragliche Verbindung vom Schmp. 148° war es naheliegend zu versuchen, ob ein β-(2-1,2,3,4-Tetrahydrochinolyl)-N-formyl-äthylamin (XX) bei der Reduktion mit $LiAlH_4$ unter den gleichen Bedingungen, wie sie beim 4-Isomeren eingehalten wurden, ebenfalls eine Zyklisierung erleidet. Das für diese Untersuchungen benötigte β-(2-1,2,3,4-Tetrahydrochinolyl)-äthylamin (XIX) haben wir nach den Angaben von *R. Hupe* und *A. Schrammer*[9] hergestellt. Nach Formylierung mit Ameisensäureester erhielten wir eine *w*-N-Formylverbindung (XX), die bei der Reduktion mit $LiAlH_4$ nur eine N-Methylverbindung (XXI) ergab. Das isomere N-Formylamin (XX) erleidet also keine Zyklisierung.

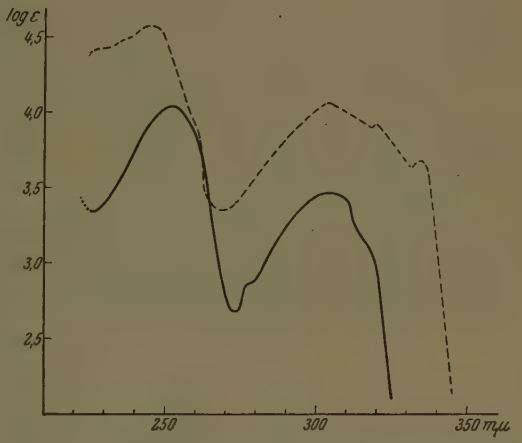
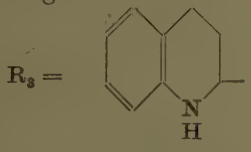
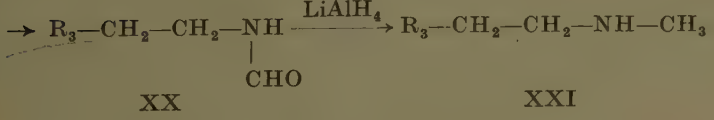


Abb. 1. ———: Verbindung von Schmp. 148°. (In Dioxan.)
– – – –: 3-N-Methyl-4-pyrrochinolin. (In Dioxan.)



$R_3 =$

XIX



XX XXI

Beim gegenwärtigen Stand der experimentellen Ergebnisse erscheint für das Reduktionsprodukt der Verbindung XVI mit $LiAlH_4$ die Strukturformel XVII am ehesten zutreffend zu sein; wir glauben dies um so mehr, als beim Vorliegen einer Pyrrochinolinstruktur ein ähnlicher Ringschluß

[9] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **177**, 315 (1928).

auch vom entsprechenden β-(2-1,2,3,4-Tetrahydrochinolyl)-N-formyl-äthylamin hätte erfolgen müssen.

Über den Ablauf dieser eigenartigen Zyklisation kann man sich wohl mancherlei Vorstellungen machen. Endgültiges wird jedoch erst nach Beschaffung größerer Mengen Ausgangsmaterials und Beibringung weiterer experimenteller Befunde gesagt werden können.

Experimenteller Teil[10].

β-(4-Chinolyl)-β-oxy-äthylamin (IV).

2,02 g des Nitroalkohols (III) wurden in 4 ml Äthanol gelöst und unter Kühlung mit einer Lösung von 8,1 g $SnCl_2 + 2\ H_2O$ in 15 ml konz. HCl versetzt. Die Reduktion wird durch 1stünd. Erwärmen am Wasserbad vollendet; nach dem Verdünnen mit Wasser wurde stark alkalisiert und mit Äther extrahiert. Der Extrakt ergab nach dem Trocknen und Abdampfen des Lösungsmittels ein Öl, das durch Vakuumdestillation gereinigt wurde. Bei 160 bis 180° Luftbadtemp. und 0,1 Torr gingen 1,35 g eines gelblichen zähen Öles über.

Die *N-Formylverbindung* (IVa) entstand beim 2stünd. Erhitzen von 110 mg des Aminoalkohols (IV) und 2 ml Ameisensäureester im Bombenrohr auf 100°; nach dem Abdampfen des überschüssigen Esters kristallisierte die N-Formylverbindung nach einigem Stehen. Aus Alkohol-Äther oder Tetrahydrofuran umgelöst besitzt die Formylverbindung den Schmp. 161°. Ausbeute 102 mg.

$C_{12}H_{12}N_2O_2$. Ber. C 66,04, H 5,54, N 12,84.
Gef. C 65,89, H 5,44, N 12,27.

β-(4-Chinolyl)-äthylamin (VI).

200 mg Aminoalkohol wurden mit 3 g $POCl_3$ 3 Stdn. am Wasserbad erwärmt, auf Eis gegossen und über Nacht stehen gelassen. Der mit Soda alkalisierten Lösung wurde durch Ausschütteln mit Chloroform die halogenierte Base entzogen. Es wurden 62 mg einer Verbindung erhalten, welche wenig stabil erschien und deshalb sogleich in 5 ml Alkohol gelöst mit 50 mg 5%igem Pd-Tierkohlekatalysator hydriert wurde. Nach Aufnahme der ber. Menge Wasserstoff und Filtration des Katalysators hinterließ die alkohol. Lösung nach dem Abdunsten ein leicht bewegliches Öl, das im Vak. bei 0,1 Torr zwischen 100 und 110° Luftbadtemp. farblos überdestillierte. Ausbeute 17 mg.

Beim Versetzen der benzolischen Lösung des Amins (VI) mit benzol. Pikrinsäure fällt zuerst ein öliges Pikrat an, das nach einigem Erwärmen kristallin wird. Dieses rotgelbe, am besten aus Methanol oder Aceton umlösbare Pikrat zeigt bei 192 bis 194° einen Umwandlungspunkt und schmilzt bei 220° u. Zers.

$C_{11}H_{12}N_2 \cdot 2\ C_6H_3O_7N_3$. Ber. C 43,82, H 2,88. Gef. C 43,98, H 2,92.

β-(4-Chinolyl)-äthanol (XI).

Zu einer Lösung von 420 mg $LiAlH_4$ in 150 ml absol. Äther wurden 2,17 g Chinolyl-4-essigsäureäthylester (Schmp. 64°) in 100 ml absol. Äther gelöst

[10] Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

langsam zugetropft. Die heftige Reaktion wird durch weiteres $^1/_4$stünd. Erwärmen unter Rückfluß vervollständigt. Nach dem Löschen des überschüssigen $LiAlH_4$ mit wenig Wasser läßt man vom Hydroxydniederschlag absitzen, filtriert unter Nachwaschen mit Äther durch ein Faltenfilter und dampft nach dem Trocknen den Äther ab. Der Eindampfrückstand wurde durch Vakuumdestillation gereinigt; der Alkohol ging bei 0,1 Torr und 150 bis 170° Luftbadtemp. als schwach gelbliches Öl in 94%iger Ausbeute über.

Mit alkohol. Pikrinsäure konnte in üblicher Weise ein rotes, in Alkohol mäßig lösliches Pikrat vom Schmp. 156 bis 157° abgeschieden werden. Dieser Schmp. ist in Übereinstimmung mit den bereits erwähnten früheren Angaben.

$C_{11}H_{11}NO \cdot C_6H_3O_7N_3$. Ber. C 50,75, H 3,51. Gef. C 50,55, H 3,80.

β-(4-Chinolyl)-äthylamin (VI).

2,5 g β-(4-Chinolyl)-äthanol und 5 ml bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure wurden im Bombenrohr 15 Stdn. im Wasserbad erhitzt; die überschüssige Bromwasserstoffsäure wurde im Vak. verdampft und der Rückstand in methanol. Lösung mit 8 ml gesättigtem alkohol. Ammoniak bei Gegenwart von zirka 50 mg $CuSO_4$ im Bombenrohr 15 Stdn. im Wasserbad erhitzt. Der mit Wasser verdünnte Bombeninhalt wurde mit Äther extrahiert und in der üblichen Weise aufgearbeitet. Im Hochvak. destillierte bei einer Luftbadtemp. von 100 bis 110° ein farbloses Öl über, welches 611 mg wog. Das aus diesem Amin hergestellte Pikrat besaß einen Umwandlungspunkt bei 192 bis 194° und schmolz bei 220° u. Zers. Es war mit dem bereits beschriebenen Pikrat des β-(4-Chinolyl)-äthylamins identisch.

611 mg des Amins (VI) mit 4 ml Ameisensäureäthylester 2 Stdn. im Bombenrohr auf 100° erhitzt, ergaben nach der Aufarbeitung 425 mg der N-Formylverbindung VII, die bei 0,1 Torr und 170 bis 190° Luftbadtemp. überging.

β-(4-Chinolyl)-N-methyl-äthylamin (VIII).

In einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben wurden 180 mg $LiAlH_4$ in 20 ml Tetrahydrofuran gelöst und die in eine kleine Glaskugel destillierte N-Formylverbindung mittels eines Drahtes durch den Kühler in die Dampfzone des siedenden Lösungsmittels eingehängt. Nach 12stünd. Kochen wurde die Reduktion abgebrochen, das überschüssige $LiAlH_4$ mit wenig Wasser gelöscht, mit Lauge alkalisiert und mit Äther extrahiert. Bei diesem Ansatz wurden 270 mg der N-Methylverbindung erhalten, die bei 110° Luftbadtemp. und 0,1 Torr als leicht bewegliches, fast farbloses Öl destillierten.

Das mit alkohol. Pikrinsäure hergestellte gelbe Pikrat schmilzt bei 183°. Die Verbindung ist in Aceton und Alkohol schwer löslich.

$C_{12}H_{14}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Ber. C 52,05, H 4,13. Gef. C 52,27, H 4,29.

Aus 1,78 g β-(4-Chinolyl)-äthanol wurde in der bereits angegebenen Weise das Hydrobromid des β-(4-Chinolyl)-äthylbromids hergestellt, welches mit 8 ml 33%iger Methylaminlösung und zirka 50 mg $CuSO_4$ im Bombenrohr 8 Stdn. im siedenden Wasserbad erhitzt wurde. Nach Extraktion und Vakuumdestillation konnten 655 mg der öligen N-Methylverbindung isoliert werden, deren Pikrat mit dem oben beschriebenen Pikrat vom Schmp. 183° identisch war.

4-Chinolylessigsäure-N-methylamid (XIV).

1,5 g 4-Chinolylessigsäureäthylester wurden mit 10 ml 33%iger Methylaminlösung bei Zimmertemp. unter häufigem Umschwenken umgesetzt. Nach 2 Tagen war der Ester in Lösung gegangen, worauf die überschüssige Methylaminlösung im Vak. abgedampft und der verbleibende Rückstand aus Alkohol umgelöst wurde. Man erhielt so 1,1 g einer weißen, kristallisierten Verbindung vom Schmp. 144°. Kleine Mengen dieses Säureamids lassen sich unter geringer Zersetzung bei 0,1 Torr und 140 bis 160° Luftbadtemp. destillieren.

$C_{12}H_{12}ON_2$. Ber. NCH_3 7,52. Gef. NCH_3 7,77.

β-(4-1,2,3,4-Tetrahydrochinolyl)-äthylamin (XV).

1,3 g 4-Chinolyl-acetonitril in 50 ml absol. Äthanol gelöst, wurden portionenweise mit 3 g metall. Natriums am Wasserbad versetzt. Nach vollständiger Lösung des Natriums wurde mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure schwach angesäuert und im Vak. zur Entfernung des Alkohols eingedampft; schließlich wurde die alkalisierte Lösung mit Äther extrahiert und nach einer üblichen Aufarbeitung 970 mg des Amins (XV) erhalten. Die Verbindung geht im Vak. bei 0,1 Torr und 140 bis 160° Luftbadtemp. als viskoses, leicht gelb gefärbtes Öl über.

950 mg des obigen Amins wurden mit 8 ml Ameisensäureäthylester in der bereits öfter beschriebenen Weise umgesetzt und aufgearbeitet. Hierbei wurden 870 mg Formylverbindung (XVI) erhalten, welche auch im Vak. destillierbar war.

β-(4-1,2,3,4-Tetrahydrochinolyl)-N-methyl-äthylamin (IX).

850 mg der N-Formylverbindung ergaben bei der Reduktion mit 390 mg $LiAlH_4$ purum der Firma „Fluka", welches äußerlich weißlichgrau und mit porös gesinterten Stücken durchsetzt erschien, in 20 ml absol. Tetrahydrofuran nach der gewöhnlichen Aufarbeitung und Vakuumdestillation 645 mg eines zäheren Öles, von welchem ein Pikrat nicht darstellbar war.

$C_{12}H_{18}N_2$. Ber. C 75,74, H 9,54, NCH_3 7,90.
Gef. C 75,00, H 9,37, NCH_3 8,42.

Wurden z. B. 300 mg der gleichen N-Formylverbindung mit 125 mg „$LiAlH_4$ pract.", das dunkelgrau und kristallin aussah, in 15 ml Tetrahydrofuran reduziert, so erhielt man nach derselben Aufarbeitung wie oben bei der anschließenden Vakuumdestillation bei 0,1 Torr und 90 bis 100° Luftbadtemp. 99 mg eines sublimierenden Vorlaufs, während bei 110° als Öl 150 mg des β-(4-1,2,3,4-Tetrahydrochinolyl)-N-methyläthylamins übergingen. Der kristallisierte Vorlauf konnte aus Äther umgelöst werden und schmolz bei 148°.

$C_{12}H_{16}N_2$. Ber. C 76,55, H 8,57, N 14,88, akt. H 0,535, NCH_3 7,99.
Gef. C 76,42, H 8,53, N 14,86, akt. H 0,562, NCH_3 8,00.

Dehydrierung des β-(4-1,2,3,4-Tetrahydrochinolyl)-N-methyläthylamins mit Silberacetat.

520 mg des hydrierten Amins (IX) wurden in 100 ml 1%iger Essigsäure gelöst und mit 3 g Silberacetat am Rückfluß 6 Stdn. zum gelinden Sieden erhitzt. Die anfänglich stark schäumende Lösung färbte sich infolge ab-

geschiedenen Silbers allmählich schwarz. Nach dem Abkühlen wurde filtriert, ammoniakalisch gemacht und im Extraktor mit Äther extrahiert. Der Extrakt ergab bei der Vakuumdestillation 52 mg eines bei 0,1 Torr und 110° Luftbadtemp. übergehenden Öles, welches mit alkohol. Pikrinsäure ein Pikrat vom Schmp. 182° lieferte. Dieses gelbe Pikrat zeigte im Gemisch mit dem bei 183° schmelzenden Pikrat des β-(4-Chinolyl)-N-methyl-äthylamins keine Schmp.-Depression.

β-(2-1,2,3,4-Tetrahydrochinolyl)-N-formyl-äthylamin (XX).

1,6 g β-(2-1,2,3,4-Tetrahydrochinolyl)-äthylamin wurden mit 8 ml Ameisensäureäthylester in die Formylverbindung überführt; bei 0,1 Torr und 160 bis 180° Luftbadtemp. kamen 1,2 g eines viskosen Öles.

β-(2-1,2,3,4-Tetrahydrochinolyl)-N-methyl-äthylamin (XXI).

400 mg der vorstehenden Formylverbindung wurden in 20 ml Tetrahydrofuran mit 170 mg des gleichen $LiAlH_4$ pract., wie es zur Darstellung der vorhin beschriebenen Verbindung vom Schmp. 148° (XVII, XVIII) verwendet wurde, reduziert. Nach der Aufarbeitung fiel als einzige Fraktion bei der Vakuumdestillation bei 0,1 Torr und 110 bis 120° Luftbadtemp. ein schwach gelbliches Öl an. Ausbeute 250 mg.

$C_{12}H_{18}N_2$. Ber. C 75,74, H 9,54, NCH_3 7,90.
Gef. C 75,87, H 9,94, NCH_3 9,22.

Die C-, H-, N-Analysen wurden von Herrn Dr. *G. Kainz* im Mikrolaboratorium des II. Chemischen Institutes ausgeführt.

Über das angebliche β-(2-Chinolyl)-äthylamin von R. Hupe und A. Schrammer.

Von

K. Eiter und E. Mrazek.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 3. Mai 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Mai 1952.)

Anläßlich der Darstellung des in vorstehender Arbeit[1] beschriebenen β-(4-Chinolyl)-äthylamins und seiner Derivate fiel die Tatsache, daß das entsprechende β-(2-Chinolyl)-äthylamin (IV), welches *R. Hupe* und *A. Schrammer*[2] als eine Verbindung mit dem Schmp. von 174° beschrieben hatten, überraschend auf; es war nicht einzusehen, daß dieses 2-substituierte Homoamin des Chinolins einen so hohen Schmelzpunkt besitzen und, wie wir festgestellt haben, im Hochvakuum nur unter teilweiser Zersetzung destillierbar sein sollte, während das weiter oben beschriebene 4-Isomere eine ölige, leicht destillierbare Verbindung darstellt.

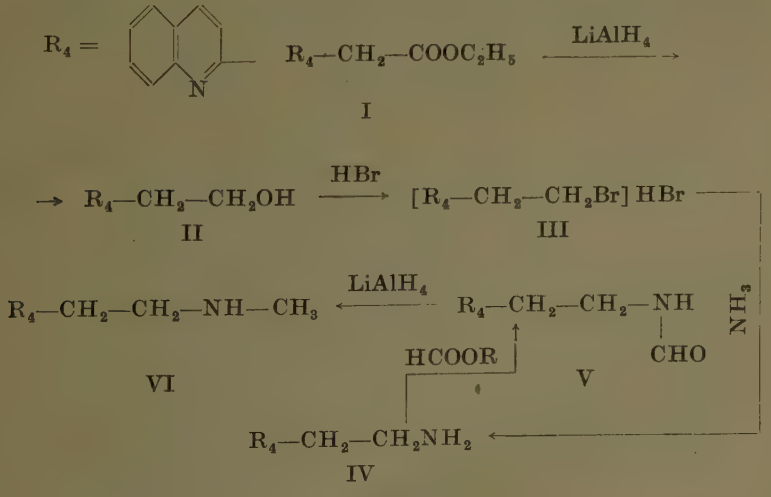
Bei genauer Durchsicht der Literatur stellte sich heraus, daß schon vor den zitierten Autoren *S. Loewe* im D. R. P. 380918 das β-(2-Chinolyl)-äthylamin und dessen N-Methylverbindung sowie deren Pikrate vom Schmp. 202° und 185 bis 188° beschrieben hatte. In dieser Patentarbeit werden sowohl das Amin (IV) als auch das N-Methylamin (VI) als Öle charakterisiert. *R. Hupe* und *A. Schrammer* nehmen auf diese Arbeit, welche ihnen offensichtlich entgangen war, keinen Bezug. Die tatsächlichen Eigenschaften des β-(2-Chinolyl)-äthylamins waren nach dieser Sachlage ungewiß; an dieser Tatsache änderte auch eine Arbeit von *O. W. Kermack* und *W. Muir*[3] nichts, die anläßlich der Darstellung von Derivaten des β-(2-Chinolyl)-äthylamins sowohl auf die Patentvorschrift von *S. Loewe* als auch auf die Arbeit von *R. Hupe* und

[1] Mh. Chem. **83**, 915 (1952).
[2] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **177**, 315 (1928).
[3] J. chem. Soc. London **1931**, 3089.

A. Schrammer hinwiesen, ohne auf die offensichtliche Diskrepanz der Literaturangaben einzugehen.

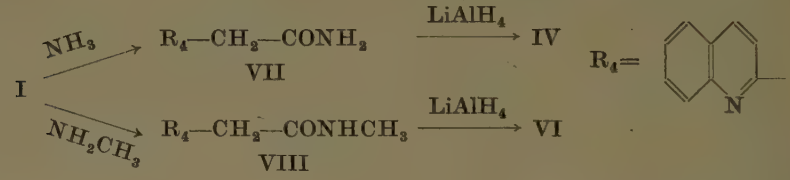
Wir haben nun die Angaben von *Hupe* und *Schrammer* nachgearbeitet und konnten in Übereinstimmung mit diesen Autoren bei der katalytischen Reduktion des Oxims des Chinolyl-2-acetaldehyds in Eisessig mit Pt-Katalysator nach *Adams* in der angegebenen Weise tatsächlich eine Verbindung vom Schmp. 182° isolieren. Entgegen den Angaben der oben genannten Verfasser erwies sich die Verbindung als wenig basisch, sie zeigte keine Tendenz aus der Luft CO_2 anzuziehen; es gelang daher auch nicht, wie *Hupe* und *Schrammer* behaupten, die Verbindung aus ätherischer Lösung als Carbaminat abzuscheiden. Sie ist vielmehr in Äther relativ schwer löslich, kann aber in Äther, vor allem bei Anwesenheit der bei der Reduktion entstehenden Nebenprodukte, in Lösung erhalten werden. Beim Einleiten von CO_2 fällt nur die Verbindung vom Schmp. 182° als solche aus. Daß unsere Verbindung mit der von *Hupe* und *Schrammer* hergestellten identisch ist, geht nicht nur aus dem Schmp. der Verbindung, den wir allerdings etwas höher als die genannten Autoren finden, dem Schmp. des Basenpikrates, das, wie von *Hupe* und *Schrammer* angegeben, bei 209° schmilzt, sondern auch aus der C,H-Bestimmung, die dieselben Werte wie in der zitierten Arbeit lieferte, hervor. Die schwach basische Verbindung gibt nur mit konz. Salzsäure ein gelb gefärbtes Chlorhydrat, welches beim Versuch, es aus verd. Salzsäure umzulösen, weitgehend, beim Umlösen aus Wasser vollständig unter Abscheidung der freien Base hydrolysiert.

Es war uns nach den Eigenschaften dieser Verbindung klar, daß es sich nicht um das β-(2-Chinolyl)-äthylamin handeln konnte. Dies wurde exakt bewiesen, da wir diese Substanz, ausgehend vom 2-Chinolyl-essig-



säureäthylester (I)[4], synthetisierten; durch Reduktion dieses Esters mit $LiAlH_4$ in ätherischer Lösung konnte in ausgezeichneter Ausbeute das schon auf anderem Wege hergestellte β-(2-Chinolyl)-äthanol (II) erhalten werden. Diesen Alkohol haben wir nach obigem Reaktionsschema zum β-(2-Chinolyl)-äthylamin IV umgesetzt; wie erwartet, stellte dieses Amin ein dünnflüssiges, farbloses, stark basisches Öl dar, welches mit Pikrinsäure ein gelbes dimorphes Pikrat mit einem Umwandlungspunkt bei 206 bis 208° und einem Schmp. von 230° ergibt.

Da die beschriebene Reaktionsfolge nur mäßige Ausbeuten an gewünschtem Amin ergab, haben wir auch hier versucht, aus dem 2-Chinolylessigsäureäthylester durch Umsatz mit Ammoniak das Säureamid (VII) bzw. bei Verwendung von Methylamin das N-Methylsäureamid (VIII) herzustellen. Diese Amide konnten auch in sehr guten Ausbeuten erhalten werden; sie ließen sich jedoch mit $LiAlH_4$ nur in schlechter Ausbeute, bestenfalls bis zu 10% in die entsprechenden Amine überführen. Vom Amin (IV) wiederum gelangten wir zur N-Methylverbindung (VI) über die N-Formylverbindung (V), welche mit $LiAlH_4$ reduziert wurde.



Die Verbindung vom Schmp. 182°, welche wir, wie *Hupe* und *Schrammer*, durch Reduktion des 2-Chinolyl-acetaldoxims mit Pt nach *Adams* dargestellt hatten, entstand auch bei Verwendung eines 5%igen Pd-Tierkohlekatalysators. Die Analyse der Verbindung zeigte, wie schon erwähnt, für C und H Werte, die mit den von *Hupe* und *Schrammer* angegebenen sehr gut übereinstimmten und diese Autoren scheinbar veranlaßten, für die Verbindung die Bruttoformel $C_{11}H_{12}N_2$ aufzustellen. Die Stickstoffwerte sowohl der freien Base als auch des Pikrats wiesen im Verein mit einer nach *Rast* durchgeführten Molgewichtsbestimmung überraschenderweise darauf hin, daß das fragliche Reduktionsprodukt neben C, H und nur einem N-Atom noch ein O-Atom enthielt. Die Bruttoformel der Substanz mußte also $C_{11}H_{11}ON$ lauten. In der Verbindung war weiters ein nach *Zerewitinoff* bestimmbares aktives H-Atom und nach *Kuhn-Roth* keine C-Methylgruppe nachweisbar.

Die Sauerstoffunktion liegt im Molekül weder in Form eines Carbonyls noch eines Hydroxyls vor; infolge des Vorhandenseins eines aktiven H-Atoms kann das O-Atom auch nicht einer Lactamgruppe entstammen. Die Verbindung zeichnet sich durch große Beständigkeit gegenüber

[4] *W. Borsche* und *R. Manteuffel*, Liebigs Ann. Chem. **526**, 22 (1936).

starken Säuren und Basen aus; eine eventuelle Formulierung als zyklischer Aldehydammoniak kommt deshalb gleichfalls nicht in Frage. Der Sauerstoff muß daher als zyklischer Äther vorliegen.

Das UV-Absorptionsspektrum, welches wir in Alkohol aufgenommen hatten, zeigte überhaupt keine für ein Chinolinderivat charakteristischen Banden. Zur Diskussion stellen wir also für die fragliche Verbindung $C_{11}H_{11}ON$ zwei Konstitutionsformeln (X) und (XI), wovon die Formel X ein 1,2,3,4-Tetrahydro-furano-[3′,2′:2,3]-chinolin, die Formel XI ein 1,4,4′,5′-Tetrahydro-furano-[3′,2′:2,3]-chinolin darstellt.

Auf Grund des gesamten Verhaltens der bei der Reduktion entstandenen Verbindung vom Schmp. 182° neigen wir eher zur Annahme, daß der Substanz die Konstitutionsformel XI zukommt; in der Literatur finden sich über Derivate des 1,4-Dihydrochinolins nur spärliche Angaben. *W. W. Lewtschenko*[5] beschreibt 1941 ein monomeres 1,4-Dihydrochinolin, welches er bei der elektrolytischen Reduktion des Chinolins an Quecksilberkathoden erhalten hat. Diese Verbindung ist kristallisiert und besitzt überraschenderweise einen hohen Schmelzpunkt, und zwar 199 bis 200°.

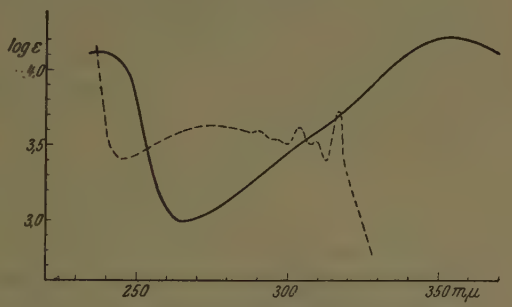
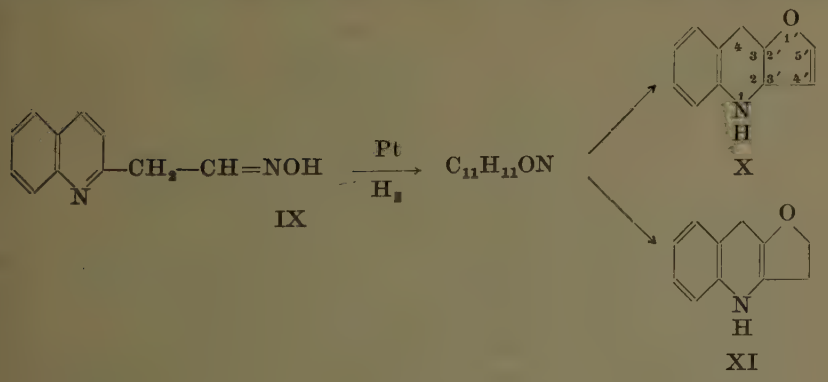
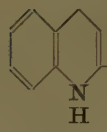


Abb. 1. —— Verbindung vom Schmp. 182°. (In Äthanol.)
– – – β-(2-Chinolyl)-äthanol. (In Äthanol.)

Die Bildung von X als Derivat des 1,2,3,4-Tetrahydrochinolins wäre vielleicht so vorstellbar, daß der auf noch wenig verständliche Weise



[5] J. allgem. Chem. (U. S. S. R.) **11**, (73) 686 (1941).



XII

intermediär gebildete 1,4-Dihydro-2-chinolylacetaldehyd in der tautomeren Form als 1,4-Dihydro-2-chinolyl-vinylalkohol (XII) reagiert, welcher unter Ringschluß nach 3 das 1,2,3,4-Tetrahydrochinolinderivat liefert. Da die Verbindung vom Schmp. 182° aber ein gut kristallisiertes Pikrat gibt, die Derivate des 1,2,3,4-Tetrahydrochinolins in dieser Körperklasse nach unseren Erfahrungen keine Pikrate bilden, so halten wir diese Formulierung für nicht sehr wahrscheinlich. Für die Bildung von XI können wir gegenwärtig keine plausible Erklärung geben.

Experimenteller Teil[6].

Reduktion des 2-Chinolyl-acetaldoxims. a) Mit Pt-Katalysator nach *Adams*. 650 mg Oxim wurden in 23 ml Eisessig zu 400 mg Katalysator, welcher aushydriert worden war, zugesetzt und bis zur Aufnahme der ber. Menge Wasserstoff hydriert. Die Wasserstoffaufnahme erfolgte in der von *Hupe* und *Schrammer* angegebenen Zeit. Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde die Essigsäurelösung verdünnt, alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert. Beim Eindampfen des Ätherextrakts kristallisiert eine Verbindung in Blättchen aus, die nach Umlösen aus Alkohol einen Schmp. von 182° zeigt. Ausbeute 120 mg. Als Nebenprodukte konnten noch geringe Mengen Chinaldin sowie unverändertes Oxim isoliert werden.

b) Mit 5%igem Pd-Tierkohlekatalysator. Wurden 650 mg 2-Chinolylacetaldoxim mit 900 mg Pd-Kohlekatalysator bei 35 bis 40° hydriert, so konnte, allerdings bei etwas längerer Hydrierdauer, wieder als hauptsächliches Hydrierungsprodukt die Verbindung vom Schmp. 182° erhalten werden. Die Ausbeuten waren die gleichen wie bei Verwendung des Pt-Katalysators.

$C_{11}H_{11}ON$. Ber. C 76,28, H 6,40, N 8,09, akt. H 0,582, M. G. 173.

Gef. C 76,61, H 6,15, N 8,11, 8,21, akt. H 0,399, M. G. 182, 178, 178.

Die in Benzol gelöste Verbindung vom Schmp. 182° wurde mit benzolischer Pikrinsäure versetzt und das in roten Kristallen ausfallende Pikrat aus Alkohol-Äther umkristallisiert; die Verbindung schmolz bei 209°.

$C_{11}H_{11}ON \cdot C_6H_3O_7N_3$. Ber. N 14,28. Gef. N 13,81.

β-(2-Chinolyl)-äthanol.

Zu einer Lösung von 860 mg $LiAlH_4$ in 60 ml absol. Äther wurden 2,42 g 2-Chinolylessigsäureäthylester, die in 40 ml absol. Äther gelöst waren, langsam zugetropft. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch 1 Std. am Wasserbad erhitzt. Nach einer schon mehrfach beschriebenen Aufarbeitung

[6] Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

konnten 1,70 g β-(2-Chinolyl)-äthanol vom Schmp. 104° erhalten werden. Der Alkohol ist bei 0,5 Torr und 140 bis 160° Luftbadtemp. destillierbar.

$C_{11}H_{11}ON$. Ber. N 8,09. Gef. N 8,23.

β-(2-Chinolyl)-äthylamin (IV).

1,7 g des vorstehend beschriebenen Alkohols (II) wurden mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure (10 ml) im Bombenrohr 12 Stdn. im siedenden Wasserbad erhitzt. Das nach dem Abdampfen der überschüssigen Bromwasserstoffsäure i. Vak. verbleibende ω-Brom-hydrobromid (III) wurde nun mit 6 ml gesättigtem alkohol. Ammoniak 17 Stdn. im Bombenrohr auf 100° erhitzt. Nach Entfernung des Alkohols wurde mit Wasser aufgenommen und mit Äther extrahiert. Der Ätherrückstand destillierte bei 0,1 Torr und 100 bis 110° Luftbadtemp. als dünnflüssiges, farbloses Öl über. Ausbeute 450 mg.

Das in Benzol gelöste Amin (IV) ergab mit benzolischer Pikrinsäure ein gelbes Pikrat, das aus Alkohol oder Aceton umgelöst werden kann und bei 206 bis 208° einen Umwandlungspunkt zeigt, bei 230° u. Zers. schmilzt.

$C_{11}H_{12}N_2 \cdot 2\,C_6H_3O_7N_3$. Ber. N 17,78. Gef. N 17,70.

β-(2-Chinolyl)-N-formyl-äthylamin (V).

450 mg des β-(2-Chinolyl)-äthylamins (IV) wurden im Bombenrohr mit 4 ml Ameisensäureäthylester 2 Stdn. auf 100° erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung destillierte die N-Formylverbindung bei 0,1 Torr und 150 bis 170° Luftbadtemp. als schwach gelbes, viskoses Öl über. Ausbeute 440 mg. Aus Chloroform-Äther umgelöst, schmilzt die N-Formylverbindung bei 86°.

$C_{12}H_{12}ON_2$. Ber. C 71,98, H 6,04. Gef. C 72,05, H 6,61.

β-(2-Chinolyl)-N-methyl-äthylamin (VI).

400 mg der soeben beschriebenen N-Formylverbindung (V) wurden in 10 ml Tetrahydrofuran mit 250 mg $LiAlH_4$ reduziert. Hierbei entstanden 350 mg eines dünnflüssigen, farblosen Öles, das bei 0,1 Torr und 100 bis 110° Luftbadtemp. überging.

Aus Benzol konnte die Base mit benzolischer Pikrinsäure in Form eines rotgelben, schwerlöslichen Pikrats abgeschieden werden. Schmp. 187 bis 188° u. Zers.

$C_{12}H_{14}N_2 \cdot 2\,C_6H_3O_7N_3$. Ber. C 44,73, H 3,13. Gef. C 44,94, H 3,10.

2-Chinolyl-acetamid (VII).

Beim Stehenlassen von 1,0 g 2-Chinolylessigsäureäthylester und 10 ml konz. wäßr. Ammoniak bei Zimmertemp. begann sich schon nach mehreren Stdn. das 2-Chinolyl-acetamid in Form weißer Kristalle abzuscheiden. Nach dem Umlösen aus Methanol schmolz das Amid bei 193°. Ausbeute 700 mg.

$C_{11}H_{10}ON_2$. Ber. C 70,95, H 5,41. Gef. C 70,38, H 5,26.

2-Chinolyl-N-methyl-acetamid (VIII).

1,0 g 2-Chinolylessigsäureäthylester wurden mit 10 ml 33%iger wäßr. Methylaminlösung wie oben angegeben umgesetzt. Das Amid kristallisiert

erst nach Abdampfen des überschüssigen Methylamins im Vak. aus. Aus Methanol umgelöst, schmilzt das N-Methylamid bei 126 bis 127°.

$C_{12}H_{12}ON_2$. Ber. NCH_3 7,52. Gef. NCH_3 7,32.

β-(2-Chinolyl)-äthylamin (IV).

200 mg 2-Chinolylacetamid (VIII) wurden in einem Trichterchen zwischen 2 Wattepfropfen am Rückflußkühler so aufgehängt, daß der kondensierte Äther durch den Trichter in den Kolben, welcher 50 ml absol. Äther und 140 mg $LiAlH_4$ enthielt, fließen mußte. Das gesamte Säureamid war so nach mehreren Stdn. gelöst worden, worauf die Reduktion abgebrochen wurde. Nach der Aufarbeitung und Vakuumdestillation konnten nur 18 mg β-(2-Chinolyl)-äthylamin isoliert und durch Mischschmelzpunktsbestimmung seines Pikrats mit dem auf dem oben beschriebenen Wege hergestellten Pikrat identifiziert werden.

β-(2-Chinolyl)-N-methyl-äthylamin (VI).

Wurden 200 mg des 2-Chinolyl-N-methyl-acetamids (VIII) mit 130 mg $LiAlH_4$ in der soeben beschriebenen Weise reduziert, so erhielt man nur 5 mg des entsprechenden N-methylierten Amins, welches ein Pikrat vom Schmp. 187° u. Zers. lieferte. Im Gemisch mit dem früher beschriebenen Pikrat des β-(2-Chinolyl)-N-methyl-äthylamins, das, vom β-(2-Chinolyl)-äthanol ausgehend, synthetisiert worden war, trat keine Depression auf.

Die C-, H-, N-Analysen wurden von Herrn Dr. *G. Kainz* im Mikrolaboratorium des II. Chemischen Institutes ausgeführt.

Über den mutmaßlichen Mechanismus der Oxydation nitroser Gase in wäßrigem System durch Sauerstoff.

Von

E. Abel, k. M. d. Österr. Akad. d. Wiss., London.

Eingelangt am 25. April 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Mai 1952.)

Es ist eine gewissen technischen Problemen nahestehende Frage, er im folgenden einige Überlegungen gelten, angeregt insbesondere urch eine von technischer Seite unternommene Untersuchung über die Kinetik der Stickstofftetroxyd-Oxydation zu Salpetersäure"[1]. Fußend uf Untersuchungen aus dem Gebiete der Kinetik der Salpetrigsäure[2], ie ich im Verein mit ausgezeichneten Mitarbeitern vor Jahrzehnten urchgeführt habe, soll versucht werden, Mechanismus und Kinetik on in Oxydation begriffenen nitrosen Gasen zu entwickeln, die in äßrigem, abgeschlossenem System[3] vorliegen. Zwei-, drei- und vier- ertiger Stickstoff fällt der Überführung zu fünfwertigem Stickstoff nheim, mithin vom analytischen Standpunkt, je nach den vorhandenen olaren Verhältnissen, entweder ein System mit den Bestandteilen tickoxyd und Salpetrigsäure oder ein solches mit den Bestandteilen alpetrigsäure und Stickstoffdioxyd (Tetroxyd), während vom Stand- unkt der tatsächlichen Systemzusammensetzung eine Vielheit von olgattungen — soweit sie Stickstoff enthalten, NO, (N_2O_3), HNO_2,

---

[1] *H. H. Franck* und *W. Schirmer*, Z. Elektrochem. **54**, 254 (1950). — iese Arbeit scheint mir in mancherlei Punkten der Kritik zu bedürfen, erster Linie wohl in Hinblick auf die Art, in der der Einfluß von Gegen- aktionen formuliert wird.

[2] Es dürfte kaum zweifelhaft sein, daß die im folgenden angesetzten eaktionslinien in ihrer Anteilnahme an dem Gesamtmechanismus und in rer Kinetik — aber natürlich nicht in ihren numerischen Werten — von r Konzentration des Systems unabhängig sind; dies sei insbesondere in inblick auf die erwähnte Arbeit von *Franck* und *Schirmer* bemerkt.

[3] Diese Fassung empfiehlt sich in Hinblick auf die gasförmigen System- standteile zur Schaffung definierter Verhältnisse. — Der Sauerstoffdruck p rd durchwegs als konstant angenommen.

NO_2^-, NO^{+4}, NO_2, N_2O_4 — zugegen ist. Das gemeinsame Endprodukt ist HNO_3 bzw. NO_3^-.

Wenn ich den Weg, der zu diesem Endprodukt führt, im Titel als „mutmaßlich" bezeichne, so sei hierdurch zum Ausdruck gebracht, daß, soweit ich die Literatur kenne, keine hinreichend detaillierten und sichergestellten kinetischen Untersuchungen vorliegen[5], aus denen mit dem üblichen Maß an Wahrscheinlichkeit ein solcher Mechanismus abgeleitet werden könnte. Daß meines Erachtens trotzdem ein Weg aufgezeigt werden kann, auf dem mutmaßlicherweise diese vielfältigen Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen in ihre höchste Oxydationsstufe übergeführt werden, ist, scheint mir, insbesondere zwei Umständen zuzuschreiben: der ziemlich weitgehenden Kenntnis der Kinetik ihrer gegenseitigen Umsetzungen in sauerstofffreiem System einerseits, und anderseits der aller Voraussicht nach einheitlichen Weise, in der Sauerstoff mit dem in Rede stehenden System trotz der Vielfalt seiner Komponenten reagiert.

Da vierwertiger Stickstoff (N_2O_4) an sich nicht oxydabel ist, so geht die Frage nach dem

Mechanismus der Oxydation,

das ist in erster Linie offenbar die Frage nach dem „Angriffspunkt" des Sauerstoffs, zunächst dahin, ob es zwei- oder/und dreiwertiger Stickstoff ist, der von Sauerstoff aufoxydiert wird. Meines Erachtens spricht alle Wahrscheinlichkeit dafür, daß diese Oxydation lediglich seitens des *zwei*wertigen Stickstoffs erfolgt. Dreiwertiger Stickstoff reagiert im allgemeinen nicht als solcher, sondern im Wege seiner Zerfallsprodukte[6] NO und NO_2, mit denen HNO_2 in linksseitig gelegenem, sich sehr schnell einstellendem Gleichgewicht[7]

$$2\,HNO_2 \overset{8}{\rightleftharpoons} NO + NO_2 + H_2O \qquad (2^*)^9$$

[4] Siehe z. B. *E. Abel*, Mh. Chem. **80**, 379 (1949).

[5] Siehe immerhin *F. Foerster* und *M. Koch*, Z. angew. Chem. **21**, 2161, 2209 (1908): „Über die Einwirkung von nitrosen Gasen und Sauerstoff auf Wasser". — *F. Foerster, Th. Burchardt* und *E. Fricke*, Z. angew. Chem. **30**, 113, 122, 129 (1920): „Über die Gewinnung konzentrierter Salpetersäure". — *W. Reinders* und *S. I. Vles*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **44**, 1 (1925): Oxydation von Nitrit zu Nitrat durch Sauerstoff. — *P. Askenasy* und *E. Elod*, Z. anorg. allg. Chem. **162**, 161 (1927).

[6] Eine mögliche Parallelreaktion der Form $NO_2^- \rightarrow NO_2 + e$ dürfte, insbesondere in stärker sauren Lösungen, vollkommen zurücktreten.

[7] *E. Abel, H. Schmid* und Mitarbeiter *(S. Babad, E. Römer)*, Z. physik. Chem., Abt. A **132**, 55 (1928); **134**, 279 (1928); **136**, 135, 419, 430 (1928); **148**, 337 (1930).

[8] Pfeilzeichen $\rightleftharpoons$ bedeutet Reaktionsverlauf praktisch im Gleichgewicht, Pfeilzeichen $\overset{\rightarrow}{\leftarrow}$ Maßgeblichkeit der Gegenreaktion.

[9] Bezüglich dieser Bezeichnung siehe S. 936.

$$K_1 = \frac{[NO][NO_2]}{[HNO_2]^2}$$ [10]

teht, und deren oxydabler Anteil NO ist. Es dürfte mithin der Links-eil der Bruttoreaktion

$$2\,NO + O_2 \rightarrow 2\,NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$$

ein, der in dem betrachteten System den Oxydationsschritt kennzeichnet, ei es, daß NO in analytischem Sinne Bestandteil ist ($(NO) > (NO_2)$) der aber dem Bestandteil HNO_2 ($(NO) \gtrless (NO_2)$) entstammt.

Der genannten, für die Gasphase viel diskutierten NO-Oxydation ird man für die wäßrige Phase kaum die gleiche Gestalt zuschreiben ürfen. Eine, wie ich glaube, recht bewährte Annahme geht dahin, aß Sauerstoff in wäßrigem System über eine Reaktionenfolge reagiert, ie die Radikale O_2^- und O^- bzw. HO_2 und HO liefert — in vorliegendem all unter electron transfer primär NO zu NO^+ oxydierend[11] —, und eren erster Schritt je nach der vorliegenden Azidität entweder dieser adikalbildung gilt[12]:

$$\varkappa_1{}^{13};\quad O_2 + OH^- \rightleftarrows O_2^- + OH;\quad \varkappa_1',$$

der bereits oxydierend wirksam ist[14]:

$$k_1;\quad O_2 + NO \rightleftarrows O_2^- + NO^+;\quad k_1';$$

ie Folgeschritte sind in beiden Fällen identisch:

$$k_1^*;\quad O_2^- + NO \rightarrow NO^+ + 2\,O^-$$
$$2 \cdot (O^- + H^+ \rightleftarrows OH)$$
$$^{15}\ 3 \cdot (OH + NO \rightarrow NO^+ + OH^-) \cdot 2^{15}$$
$$4 \cdot (NO^+ + OH^- \rightleftarrows HNO_2)$$
$$2 \cdot (H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-)$$

$$O_2 + 4\,NO + 2\,H_2O \rightarrow 4\,HNO_2. \qquad (1)$$

---

[10] Runde Klammerung bedeutet analytische, eckige Klammerung tat-chliche Konzentration (Mol/l) bzw. in Gleichgewichtsformulierungen ktivität. — Innerhalb der kinetischen Beziehungen wird die Komponente $_2O$ im folgenden nicht mit angeschrieben, was natürlich nur so lange statt-ft ist, als H_2O hinreichend überschüssiger Systembestandteil ist.

[11] In dem Oxydationsschritt Stickoxyd → Nitriniumion (Nitrosonium-n) (NO^+) schließt sich Sauerstoff einer Reihe anderer oxydierender Mol-ten an [*E. Abel*, Mh. Chem. **80**, 771 (1949); **81**, 7, 346, 539, 1045 (1950); , 189 (1951)].

[12] *E. Abel*, Mh. Chem. **82**, 39, 547, 815 (1951).

[13] Die Geschwindigkeitskoeffizienten beziehen sich hier wie im folgenden f die Zahl der angeschriebenen „Reaktionslinien" pro Zeiteinheit (Mol/l).

[14] *F. Haber*, mitgeteilt von *J. Weiß*, Naturwiss. **23**, 64 (1935). — Siehe ch *E. Abel*, Mh. Chem. **83**, 818 (1952).

[15] Der Faktor 3 bezieht sich auf die $\varkappa$-Reaktion, der Faktor 2 auf die Reaktion.

Der Angriff des Sauerstoffs an Stickoxyd führt demnach zu *Salpetrigsäure*, die mithin nach der hier vertretenen Anschauung nicht nur — in N_2O_4 — jenes (Zwischen-) Produkt liefert, das das Endprodukt schafft, sondern auch — in NO — Träger der Oxydierbarkeit des Systems ist. Diese beiden Funktionen leiten sich von der bereits genannten Reaktion (2*) her, deren Mechanismus wohl nicht bekannt ist, deren Verlauf sich aber sehr wahrscheinlich in die Stufen zersplittert:

$$2\,HNO_2 \rightleftarrows N_2O_3 + H_2O$$

$$k_2;\quad N_2O_3 \rightleftarrows NO + NO_2;\quad k_2'$$

$$2\,HNO_2 \rightleftarrows NO + NO_2 + H_2O; \qquad (2)$$

die erstgenannte Wirkungsweise erfolgt bekanntlich auf dem Wege der N_2O_4-Hydrolyse über die Schritte

$$k_3;\quad N_2O_4 \rightleftarrows NO^+ + NO_3^-;\quad k_3'$$

$$NO^+ + OH^- \rightleftarrows HNO_2$$

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

$$N_2O_4 + H_2O \rightarrow HNO_2 + NO_3^- + H^+, \qquad (3)$$

wodurch in Anschluß an die (verdoppelte) Reaktion (2) Zersetzung der Salpetrigsäure

$$3\,HNO_2 \rightarrow 2\,NO + HNO_3 + H_2O \qquad (4)$$

resultiert.

Man erkennt an Hand des entwickelten Mechanismus, daß die

Kinetik der Oxydation

über eine Reihe von Reaktionslinien führt, deren Verlauf wohl als aufgeklärt gelten kann[7, 16]. Lediglich der Oxydationsschritt (1) bedarf der Diskussion. Unter der Voraussetzung, daß von den beiden, S. 935 vermerkten Parallelmechanismen in Hinblick auf die Azidität[17] des Systems der mit k bezeichnete vorherrschend ist, ergibt sich gemäß dem angeführten Schema für die stationäre Konzentration (st.) des Radikals O_2^- unter gleichzeitigem Ersatz von NO^+ durch $K_2\,[HNO_2]\,[H^+]$:

$$[O_2^-]_{st.} = \frac{k_1\,p\,[NO]}{k_1^*\,[NO] + \overline{k_1'}\,[HNO_2]\,[H^+]}$$ [18]

[16] Hinsichtlich der numerischen Werte der Geschwindigkeitskoeffizienten und deren Beeinflussung durch die ionale Konzentration innerhalb des von uns seinerzeit bearbeiteten Gebietes siehe die in Anm. 7 zitierten Publikationen.

[17] Gelegentlich einer Diskussion der Arbeit von *W. Reinders* und *S. Vles* (siehe Anm. 5) [Mh. Chem. 80, 771 (1949)] nahm ich in Hinblick auf die unter den obwaltenden Verhältnissen sehr geringe Azidität ($[H^+] \sim 10^{-5}$ bis 10^{-4}) den mit $\varkappa$ (S. 935) bezeichneten Mechanismus als wirksam an.

[18] $\overline{k_1'} = k_1'\,K_2;\quad K_2 = \dfrac{[NO^+]}{[HNO_2]\,[H^+]}$.

und für die Geschwindigkeit der Oxydation von NO zu HNO_2:

$$\left(-\frac{d\,(NO)}{dt}\right)_1 = \left(\frac{d\,(HNO_2)}{dt}\right)_1 = 4\,k_1\,p\,[NO]\,\frac{k_1^*\,[NO]}{k_1^*\,[NO] + k_1'\,[HNO_2]\,[H^+]},$$

ein Ausdruck, der im Falle praktisch verschwindender Gegenreaktion naturgemäß zu

$$-\left(\frac{d\,(NO)}{dt}\right)_1 = \left(\frac{d\,(HNO_2)}{dt}\right)_1 = 4\,k_1\,p\,[NO]$$

wird.

Im folgenden soll die Kinetik in möglichster Allgemeinheit entwickelt werden; spezielle Fälle, etwa dahingehend, daß eine Reihe von Reaktionsschritten infolge ihrer relativ großen Einzelgeschwindigkeiten zu „unendlich schnellen" Folgereaktionen werden und daher als geschwindigkeitbestimmend ausscheiden[19], können leicht subsumiert werden. Der entgegengesetzte Fall tritt ein, wenn Stickstofftetroxyd (Dioxyd) in analytischem Sinne als Bestandteil vorliegt; dann bedingt dessen Verbrauch, sofern er mit geschwindigkeitbestimmend ist, zeitlich in Betracht kommenden Parallelverlauf von (2) in Links-rechts-Richtung, also Eintritt von (2) in die kinetischen Beziehungen an Stelle der Gleichgewichtsreaktion (2*). Aus diesem Grunde scheiden sich die nachfolgenden kinetischen Beziehungen je nach den Anfangsbedingungen, die unter der Bezeichnung I (Anfangsbestandteile NO + HNO_2) und II (Anfangsbestandteile $HNO_2 + N_2O_4$) in Tabelle 1 zusammengefaßt seien.

Tabelle 1.

Anfangsbestandteile	Komponenten	Analytische Konzentrationen zur Zeit 0	Analytische Konzentrationen zur Zeit t	Bruttoreaktionen	In die kinetischen Beziehungen eintretende Terme, gekennzeichnet durch die bezüglichen Geschwindigkeitskoeffizienten
I NO + HNO_2	NO	b	$b + x - y$[20]	(1), (4)	(k_1, k_1', k_1^*) (k_3, k_3')
	HNO_2	a	$a - x$		
	HNO_3	—	y		
II $HNO_2 + N_2O_4$	NO	—	$x - y + 2\,z$[20]	(1), (2), (3)	(k_1, k_1', k_1^*) (k_2, k_2') (k_3, k_3')
	HNO_2	a	$a - x$		
	N_2O_4	c	$c - z$		
	HNO_3	—	y		

Demgemäß ergibt sich die nachfolgende *Kinetik*[21] bzw. der Bestand nachfolgender simultaner Differentialgleichungen:

[19] Siehe Anm. 17.

[20] Aus den Stöchiometrieverhältnissen sich ergebend.

Ad I:

$$\frac{d(NO)}{dt} = \frac{d(x-y)}{dt},$$

$$\frac{d(HNO_2)}{dt} = -\frac{dx}{dt} = \left(-\frac{d(NO)}{dt}\right)_1 {}^{22} - 3\frac{d(HNO_3)}{dt},$$

$$\frac{d(HNO_3)}{dt} = \frac{dy}{dt} = \overline{k_3}^{23}\frac{[HNO_2]^4}{[NO]^2} - \overline{k_3'}^{24}[HNO_2][NO_3^-][H^+].$$

Ad II:

$$\frac{d(NO)}{dt} = \frac{d(x-y+2z)}{dt},$$

$$\frac{d(HNO_2)}{dt} = -\frac{dx}{dt} = \left(-\frac{d(NO)}{dt}\right)_1 + 2\,\overline{k_2'}^{25}[NO]\sqrt{[N_2O_4]} -$$

$$- 2\,\overline{k_2}^{26}[HNO_2]^2 + \frac{d(HNO_3)}{dt},$$

$$\frac{d(N_2O_4)}{dt} = -\frac{dz}{dt} = \frac{1}{2}\overline{k_2}[HNO_2]^2 - \frac{1}{2}\overline{k_2'}[NO]\sqrt{[N_2O_4]} - \frac{d(HNO_3)}{dt},$$

$$\frac{d(HNO_3)}{dt} = \frac{dy}{dt} = k_3[N_2O_4] - \overline{k_3'}[HNO_2][NO_3^-][H^+].$$

Zusammenfassung.

Aus der von uns seinerzeit ausführlich untersuchten „Kinetik der salpetrigen Säure" wird gefolgert, daß in einem nitrose Gase enthaltenden wäßrigen System Oxydation durch Sauerstoff primär über Stickoxyd verläuft. Der voraussichtliche Mechanismus dieser Oxydation wird dargelegt, der Mechanismus der übrigen Teilreaktionen wird unseren seinerzeitigen Untersuchungen entnommen. Die aus der Zusammenfassung sämtlicher Reaktionslinien sich ergebende Kinetik wird in möglichst allgemeiner Form entwickelt.

---

[21] Die in die nachfolgenden Beziehungen eintretenden tatsächlichen Konzentrationen — ausgedrückt durch die eckig geklammerten Symbole — berechnen sich aus den in Tabelle 1 enthaltenen analytischen Konzentrationen nach Maßgabe der jeweiligen Substratverhältnisse; Entsprechendes gilt für die Konzentration $[H^+]$ der H^+-Ionen.

[22] Siehe S. 937.

[23] $\overline{k_3} = k_3 \cdot \frac{K_1^2}{K_3}$; $K_3 = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$.

[24] $\overline{k_3'} = k_3' K_2$.

[25] $\overline{k_2'} = k_2' \sqrt{K_3}$.

[26] $\overline{k_2} = k_2 K_4$; $K_4 = \frac{[N_2O_3]}{[HNO_2]^2}$.

Derivate des Pyrosulfamids.

Von

E. Hayek, A. Engelbrecht und F. Wagner.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 15. Mai 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 19. Juni 1952.)

Während das Diamid der Schwefelsäure, Sulfamid, schon lange bekannt ist und wegen seiner Analogie zum Harnstoff auch in letzter Zeit mehrfach untersucht wurde, ist das Diamid der Dischwefelsäure, $S_2O_5(NH_2)_2$, welches kurz Pyrosulfamid genannt werden kann, bisher weder isoliert noch in Derivaten beschrieben worden. Seine Darstellung schien uns im Hinblick auf die in gewissem Grad vorauszusehende saure Funktion der Amidwasserstoffatome und die Frage der Stabilität der Sauerstoffbrücke von Interesse.

Die zur Darstellung der Säureamide übliche Methode der Umsetzung des Chlorids, hier $S_2O_5Cl_2$, mit Ammoniak hat bereits 1838 *Rose*[1] versucht, das Reaktionsprodukt, welches das gesuchte Amid und NH_4Cl enthalten sollte, ergab jedoch nicht das erwartete Analysenergebnis. Wie wir feststellten, ist dies dadurch begründet, daß nicht das freie Amid entsteht, sondern nach $S_2O_5Cl_2 + 6\,NH_3 = S_2O_5(NH)_2(NH_4)_2 + 2\,NH_4Cl$ das Diammoniumsalz, so daß das Verhältnis S : N im Reaktionsprodukt nicht, wie *Rose* erwartete, 1 : 2, sondern 1 : 3 ist, im übrigen in ziemlicher Übereinstimmung mit der Analyse von *Rose*, die er aber nicht zu deuten wußte.

Es ergibt sich bereits durch diese Reaktion, daß das Pyrosulfamid eine ziemlich starke zweibasische Säure darstellt, verursacht durch den Einfluß der stark die Elektronen beanspruchenden Gruppe S_2O_5 und Positivierung des Wasserstoffs. Der saure Charakter des Amids wird bestätigt durch die neutrale Reaktion der frisch bereiteten wäßrigen Lösung des Ammonsalzes, die in der Kälte ziemlich stabil ist und nur durch Ansäuern oder Alkalischmachen und Kochen rasch Hydrolyse erleidet.

[1] *H. Rose*, Pogg. Ann. 44, 281 (1838).

Die relative Stabilität der neutralen wäßrigen Lösung, die insbesondere auch durch Leitfähigkeitsmessungen bestätigt wurde, läßt Umsetzung des Ammonsalzes mit anderen Kationen unter Bildung schwerer löslicher Salze, z. B. des Silbers und Bariums, zu. Anderseits macht die rasche Hydrolyse in saurer Lösung die Gewinnung des freien Amids durch Umsetzung mit einer starken Säure in wäßriger Lösung unmöglich. Darüber hinaus ist es aber auch nicht gelungen, durch trockene Umsetzung bzw. in wasserfreiem Medium das freie Amid herzustellen. Es verhält sich somit ähnlich wie die Imidosulfonsäure, die Nitrilosulfonsäure und das Trisulfimid, die alle ebenfalls nur als Salze bekannt sind.

Da der Verlauf der Hydrolyse für alle weiteren Umsetzungen von Bedeutung ist, wurde er näher untersucht. Es bildet sich bei der Hydrolyse in neutraler Lösung aus dem Ammonsalz unter NH_3-Abspaltung zunächst das nicht isolierte Diammonsalz der Amidopyrosulfonsäure, welches dann erst unter Aufbruch der Sauerstoffbrücke in Ammoniumamidosulfonat und Ammoniumhydrogensulfat weiter gespalten wird:

$$(NH_4)_2S_2O_5(NH)_2 + H_2O = (NH_4)_2S_2O_6(NH) + NH_3, \quad (1)$$

$$(NH_4)_2S_2O_6(NH) + H_2O = NH_4SO_3NH_2 + NH_4HSO_4. \quad (2)$$

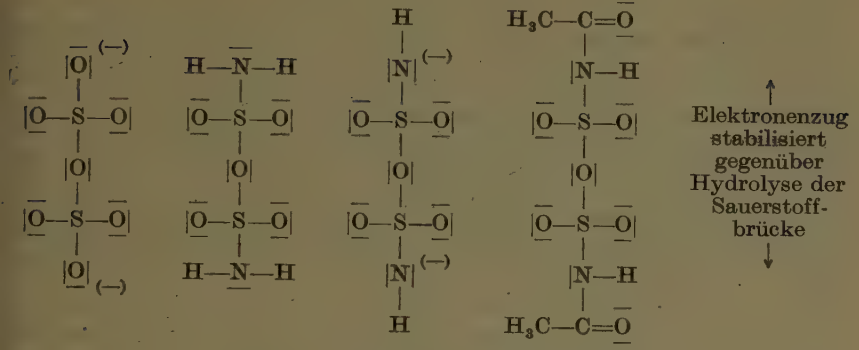
In analoger Weise führt die Hydrolyse im alkalischen Medium über das Dinatriumsalz der Amidopyrosulfonsäure zu Natriumamidosulfonat und Natriumsulfat. Die stufenweise Abgabe des Ammoniaks und die Tatsache der unsymmetrischen Aufspaltung beweisen diesen Reaktionsverlauf.

Die Feststellung, daß die Hydrolyse in saurer Lösung leichter vor sich geht als in neutraler, ist charakteristisch für das Verhalten der Sauerstoffbrücken zwischen Schwefelatomen gegenüber denen der Isopolysäuren bildenden Metalle. Diese bilden sich bekanntlich in saurer Lösung bevorzugt, während das Stabilitätsmaximum beim Pyrosulfamid wie bei den Pyrosulfaten in der Lösung der neutralen Salze liegt. Daß ein Gleichgewicht analog den Chromaten zwischen Sulfat und Pyrosulfat in wäßriger Lösung nicht besteht, wurde vor einiger Zeit nachgewiesen[2].

Die größere Stabilität in der Lösung von Pyrosulfat und Pyrosulfamid in Form der Salze bedeutet eine Abhängigkeit von zunehmender Elektronendichte an den Enden des Ions. Hiermit stimmt überein, daß von den zwei hergestellten organischen Derivaten die Diacetylverbindung wegen des stark negativen, Elektronen beanspruchenden Charakters dieser Gruppe stabiler ist als die Diphenylverbindung Pyrosulfanilid. Die folgenden Elektronenformeln mögen dies erläutern.

---

[2] *G. Gockler* und *R. J. Meland*, Minnesota Acad. Sci. Proc. **6**, 65 (1938).



Pyrosulfat Pyrosulfamid Pyrosulfamid-ion Diacetylpyrosulfamid

Experimenteller Teil.

1. Darstellung des Diammoniumpyrosulfamids $(NH_4)_2S_2O_5(NH)_2$.

Es wurde untersucht die Reaktion $S_2O_5Cl_2 + 4\ NH_3 = (NH_4)_2S_2O_5(NH)_2 + 2\ NH_4Cl$ durch

a) Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von Pyrosulfurylchlorid in Benzol;

b) Zutropfen des $S_2O_5Cl_2$ in NH_3-gesättigtes Chloroform;

c) dasselbe in Benzol.

In allen drei Fällen mußte für sehr gute Kühlung und Rührung gesorgt werden, weil sonst mit dem weißen voluminösen Reaktionsprodukt eine gelbe Färbung auftrat, verursacht durch eine Redoxreaktion unter Bildung von SO_2 und Derivaten[3].

Die Methode c ergab die besten Resultate.

Es wurden 1500 ccm wasserfreies Benzol unter Eis-Kochsalzkühlung mit NH_3 gesättigt und 50 g $S_2O_5Cl_2$, in 1000 ccm Benzol gelöst, unter Rühren und NH_3-Einleiten binnen 1 Std. zugetropft. Das feste Reaktionsprodukt (zirka 44 g) wurde in 100 ccm Wasser gelöst, filtriert und unter starker Eis-Kochsalzkühlung und Rührung tropfenweise Alkohol zugesetzt. Bei 50 ccm Zusatz begann die Ausfällung, nach 250 ccm Tropfenzusatz wurden Portionen von 5 bis 10 ccm zugegeben, insgesamt 500 ccm. Zu rasche Fällung führt zu öliger Abscheidung. Durch Waschen mit Alkohol und Äther wird anhaftendes NH_4Cl entfernt. Ausbeute 25,5 g, entsprechend 90% d. Th.

Farblose Kristalle, hygroskopisch, leichtlöslich: 32 g in 100 ccm Wasser bei 20°. Sehr wenig lösl. in Alkohol und Äther, unlösl. in Essigester.

Schmp. 264 bis 266° unter beginnender Ammoniakabspaltung.

Analyse: Schwefel als $BaSO_4$ nach Kochen der salpetersauren Lösung mit $NaNO_2$, Stickstoff nach *Kjeldahl*.

Ber.	S 30,40,	N 26,65.
Gef.	S 30,45, 30,11,	N 26,62, 26,40.

[3] Vgl. *M. Goehring, H. W. Kaloumenos* und *J. Messner*, Z. anorg. allg. Chem. **264**, 48 (1951).

2. Hydrolyse des Diammoniumpyrosulfamids.

Beim Kochen der frisch bereiteten, zunächst neutral reagierenden Lösung entweicht Ammoniak, wobei saure Reaktion eintritt und nach Abkühlung und Versetzen mit salpetersaurer $BaCl_2$-Lösung sofort $BaSO_4$ fällt, während in der gleichen Lösung ohne Kochen mit dem gleichen Reagens erst nach einigen Sek. eine Fällung beginnt. Es wird so nicht ganz die Hälfte des Gesamtschwefels gefällt (ber. 30,4%, gef. 14,3%). Nach Kochen mit verd. Natronlauge während 6 Stdn. wird annähernd die Hälfte des Schwefels fällbar (15,0%). Die andere Hälfte muß daher als Amidosulfonsäure vorliegen, die bekanntlich gegen Lauge stabil ist. Es tritt aber beim Kochen der neutralen Lösung kein einheitlicher Zerfall nach Gl. (1) und (2) ein, oder allein nach

$$(NH_4)_2S_2O_5(NH)_2 + H_2O = (NH_4)_2SO_4 + NH_4SO_3NH_2, \qquad (3)$$

da der Ammoniakverlust, der sich aus dem Gewicht des Trockenrückstandes einer bis zum Aufhören der NH_3-Entwicklung gekochten Lösung ergibt, zwischen diesen Werten liegt. Die Tatsache, daß zuerst NH_3 entweicht, spricht dagegen, daß zu dieser Zeit bereits NH_4HSO_4 in etwas höherer Konzentration vorliegt. Man muß annehmen, daß die Hydrolyse zuerst nach Gl. (1) zum Diammonsalz der Amidopyrosulfonsäure führt, das dann in NH_4HSO_4 und $NH_4SO_3NH_2$ zerfällt.

Bei der Hydrolyse in salzsaurer Lösung wird das nach Gl. (1) entstehende NH_3 als NH_4Cl gebunden, so daß die zugesetzte Säure sich in Form des nach Gl. (2) gebildeten NH_4HSO_4 zur Gänze mit NaOH zurücktitrieren lassen muß. Dies konnte bestätigt werden: Die wäßr. Lösung von 0,2000 g des Diammonsalzes wurde mit 23,94 ccm n/10 HCl 15 Min. gekocht und nach Erkalten mit 23,63 ccm n/10 NaOH zurücktitriert.

Die Hydrolyse durch Kochen mit Lauge muß drei Viertel des Stickstoffs, nämlich mit Ausnahme des in der Amidosulfonsäure verbleibenden, in Freiheit setzen; entsprechend

$$(NH_4)_2S_2O_5(NH)_2 + 3\,NaOH = NaSO_3NH_2 + Na_2SO_4 + 3\,NH_3 + H_2O. \qquad (4)$$

Es wurde eine Einwaage von 0,2004 g mit 101,35 ccm n/10 NaOH gekocht und nach Erkalten mit 72,75 ccm n/10 HCl zurücktitriert, so daß 28,50 ccm Lauge = 0,1140 g verbraucht wurden, während sich entsprechend Gl. (4) 0,1144 g NaOH berechnen.

Interessant ist der zeitliche Verlauf der NH_3-Abgabe beim Kochen mit einem Überschuß an Lauge, welcher nach 15 Min. zwei Drittel der insgesamt frei werdenden Menge betrug, während das letzte Drittel auch nach 4 Stdn. nicht vollkommen abgegeben war, wie sich aus folgenden Werten ergibt:

Einwaage 0,2305 g Diammonpyrosulfat.

Kochdauer	Verbrauch ccm n/10 HCl für das Destillat	% des Gesamtstickstoffs entsprechend
15 Min.	22,09	50,4
1 Std.	23,01	52,5
4 Stdn.	32,55	74,2
5 Stdn.	32,66	74,5

Das Freiwerden des Ammoniaks aus den Ammoniumionen geht offensichtlich wesentlich rascher vor sich als die Umwandlung des einen Amidstickstoffs in Ammoniak. Der zweite Amidstickstoff verbleibt letzten Endes im Amidosulfonat gebunden. Die Spaltung der S-O-S-Brücke unter Bildung von Amidosulfonat muß über die Vorstufe des Amidopyrosulfat-Ions führen —

das allerdings nicht lange beständig zu sein braucht — denn wenn die Brückenspaltung rascher als die Verseifung der Amidogruppe vor sich ginge, wären zwei Mole Amidosulfonat das Ergebnis.

Über den zeitlichen Verlauf der Hydrolyse des Diammonium-pyrosulfamids in Wasser gibt auch die Verfolgung der Leitfähigkeit guten Aufschluß. Es wurde bei verschiedenen Konzentrationen die Leitfähigkeit bei Zimmertemperatur gemessen, wo sie drei Tage lang innerhalb 1% konstant blieb. Durch Kochen tritt Verbesserung der Leitfähigkeit ein, die nach 6 Stdn. einen konstanten Endwert erreicht, der etwa 50% höher liegt. Dies entspricht der Reaktion $2\ NH_4^+ + (S_2O_5(NH)_2)^{--} + 2\ H_2O = 2\ NH_4^+ + HSO_4^- + + SO_3NH_2^-$ mit Vermehrung der Ionen von drei auf vier und zusätzlich Erhöhung der H-Ionenkonzentration durch sekundäre Spaltung von HSO_4^-.

Beispiele:

Konzentration	Widerstand in Ohm bei 25° vor Kochen	nach Kochen
m/40	247	163
m/160	815	538
m/320	1516	1001

3. *Silbersalz* $Ag_2S_2O_5(NH)_2$.

22 g Diammonsalz in zirka 100 ccm Wasser wurden mit $AgNO_3$-Lösung in 10%igem Überschuß (durch 1 Tropfen HNO_3 sauer gemacht) versetzt. Die Fällung erfolgt erst durch langsame Neutralisation mit NH_3, sie wird durch Alkoholzusatz vervollständigt. (Eventuell entstehende braune Fällung kommt von unreinem Diammonsalz — 4wertiger Schwefel — und kann durch rasche Fällung aus verdünnt salpetersaurer Lösung und Filtrieren entfernt werden.) Die weiße flockige Fällung wird beim Stehen — im Dunkeln — kristallin, sie wird nach Filtration mit Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute 91%. Die Löslichkeit des Silbersalzes in Wasser bei 20° beträgt 0,171 g pro 100 ccm. Sie steigt stark mit der Temperatur, das Salz läßt sich aus kochendem Wasser umkristallisieren, erfährt also viel geringere Hydrolyse als das Ammonsalz.

Analyse:

Ber. Ag 55,29, S 16,40, N 7,18.
Gef. Ag (n. *Volhard*) 55,26, 55,18, S (als $BaSO_4$ n. Zers. m. Nitrit) 16,18, S (als $BaSO_4$ n. *Carius*) 16,31, N (n. *Kjeldahl*) 7,27, 7,11.

Die farblosen Kristalle sind gegen Kochen in Wasser weitgehend stabil, in Mineralsäuren löslich und werden dort hydrolysiert. Hierbei und mit Lauge wird nur der halbe Schwefel als Sulfat fällbar, die andere Hälfte liegt wieder als Amidosulfonat vor. Das Silbersalz löst sich in wasserhaltigem Pyridin, aus der Lösung läßt sich ein Anlagerungsprodukt $Ag_2S_2O_5(NH)_2 \cdot 3\ C_6H_5N$ durch Einengen oder Abkühlen der heißen Lösung in gut kristallisierter Form gewinnen. Diese Substanz gibt bei Zimmertemp. langsam das Pyridin ab. Die Analyse (nach *Volhard* bzw. *Kjeldahl*) ergab 34,90% Ag (ber. 34,47) und 11,0% N (ber. 11,18).

4. *Bariumsalz* $BaS_2O_5(NH)_2$.

Die Fällung erfolgte analog dem Silbersalz, desgleichen die Analyse:

Ber. Ba 44,08, S 20,52, N 8,98.
Gef. Ba 43,58, 43,93, S 20,19, 19,93, N 9,02, 8,74.

Die farblosen Kristalle sind in Wasser von 20° weniger lösl. als das Silbersalz: 0,045 g in 100 ccm. In Mineralsäure leichtlösl. Die Hydrolyse verläuft wie beim Silbersalz.

5. Weitere schwerlösliche Salze.

In gleicher Weise wie beim Silber wurde ein Bleisalz isoliert, das sich durch besondere Schwerlöslichkeit auszeichnet. Die Analyse ergab jedoch, daß es sich um ein nicht näher bestimmtes basisches Salz handelt. Schwerlösliche Fällungen entstanden ferner noch mit 1wertigem Quecksilber und 2wertigem Zinn.

6. Versuche zur Darstellung des freien Amids $S_2O_5(NH_2)_2$.

Es wurde untersucht:
a) Umsetzung des Silbersalzes, trocken, mit HCl;
b) Umsetzung des Silbersalzes, trocken, mit HCN;
c) Umsetzung von $S_2O_5Cl_2$ mit $HgNH_2Cl$ in trockenem Benzol.

Zu a. Das Silbersalz wurde, mit Glaswolle gemischt, locker in einen *Liebig*-Kühler gefüllt und die beim Durchleiten von sorgfältig getrocknetem HCl entwickelte Wärme durch Kühlung abgeleitet. Im abziehenden Gas konnte SO_2 festgestellt werden. Bei Extraktion des Reaktionsgemisches mit Essigester wurde zuerst eine gelbe bis rotbraune Substanz gelöst (4wertiger Schwefel?). Nach längerem Extrahieren fielen im Essigester blättchenförmige Kristalle aus. Die Analyse ergab, daß es sich um $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ handelt, welches als Mineral (Lettovicit) und als Bodenkörper im System NH_3—H_2SO_4—H_2O bekannt ist[4] und auch beim Behandeln von NH_4HSO_4 mit Alkohol entsteht[5]. Offenbar ist das aus der Umsetzung des Silbersalzes mit HCl zunächst entstehende freie Amid instabil und zersetzt sich in einer Redoxreaktion, wobei sich mit dem entstandenen Wasser Ammonhydrogensulfat bildet, welches durch den Essigester in das Triammonhydrogensulfat umgewandelt und als solches extrahiert wird. AgCl bleibt zurück.

Zu b. Die Umsetzung wurde in analoger Weise durchgeführt. Bei Extraktion mit Aceton wurde NH_4HSO_4 erhalten, während Essigester das gleiche Ergebnis wie oben zeitigte.

Zu c. $S_2O_5Cl_2$ wurde zu einer Aufschlämmung von $HgNH_2Cl$ in Benzol zugetropft, wobei Erwärmung eintrat. Der Bodenkörper wurde abfiltriert und mit Benzol gewaschen. Er erhielt noch nicht umgesetztes $HgNH_2Cl$. Extraktion mit Essigester ergab zunächst Gelbfärbung, dann wieder $(NH_4)_3H(SO_4)_2$, das zwischen 228° und 235° u. Zers. schmolz.

7. N,N'-Diphenylpyrosulfamid (Pyrosulfanilid) $S_2O_5(NHC_6H_5)_2$.

20 ccm $S_2O_5Cl_2$ in 1500 ccm trockenem Benzol wurden innerhalb 45 Min. unter Kühlung und kräftiger Rührung in 45 ccm Anilin, gelöst in 1 l Benzol, zugetropft. Das feste Reaktionsprodukt wurde nach Filtration zur Abtrennung des Anilinchlorhydrats in heißem Alkohol gelöst, bei langsamem Abkühlen kristallisiert das gesuchte Amid schön aus. Zu langes Kochen in Alkohol kann Zersetzung verursachen.

Farblose Blättchen, Schmp. 205°. Bei weiterem Erhitzen Zersetzung unter Abspaltung von Anilin. In Wasser unlöslich, in heißem Wasser Hydrolyse. Wenig löslich in Benzol, Petroläther, CCl_4.

[4] *P. Locuty* und *P. Lafitte*, C. r. Acad. Sci. Paris **196**, 1311 (1933).
[5] *H. B. Dunicliff*, J. chem. Soc. London **123**, 477 (1923).

Analyse:

Ber. S 19,70, N 9,16, C 43,61, H 3,38. Gef. S 19,49, N 8,83, C 43,89, H 3,68.

8. N,N'-Diacetylpyrosulfamid $S_2O_5(NHCOCH_3)_2$.

Zu 4 g Disilberpyrosulfamid, in 150 ccm wasserfreiem Aceton suspendiert, wurden 2 g Acetylchlorid, in 50 ccm Aceton gelöst, unter Rührung und Eiswasserkühlung zugetropft. Nach Abfiltrieren des AgCl wurde die Lösung eingeengt und die anfallenden Kristalle aus Äther umkristallisiert.

Farblose Kristalle, Schmp. 141°. In Wasser leichtlösl. Lösung in Kälte und Wärme beständig, auch nach Ansäuern. Erst Kochen in saurer oder alkalischer Lösung hydrolysiert. In Alkohol leichtlösl.

Analyse:

Ber. S (n. *Carius*) 24,60, N (n. *Kjeldahl*) 10,70. Gef. S 24,94, N 10,43.

Zusammenfassung.

Durch Umsetzung von Pyrosulfurylchlorid mit NH_3 in nichtwäßrigem Lösungsmittel wurde $(NH_4)_2S_2O_5(NH)_2$, das Diammoniumsalz des Pyrosulfamids, erhalten. Das Pyrosulfamid erweist sich hierdurch und die neutrale Reaktion der Salzlösungen als ziemlich starke zweibasische Säure. Das freie Amid ist unbeständig. Schwerlösliche Salze des Silbers und Bariums und organische Derivate wurden isoliert und der Vorgang der Hydrolyse genauer untersucht.

Über die Bildung und Zerstörung von Kohlendioxyd-Anlagerungen und -Speicherungen in der Atmosphäre.

Von

Josef Kunz, Wien.*

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 17. Mai 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 19. Juni 1952.)

Es wird eine erste, wesentlich chronologische Darstellung der Beobachtungen und Überlegungen gegeben, welche zur Annahme eines neuen Zustandes des CO_2 in der Atmosphäre geführt haben. Die Auswirkungen der damit verknüpften, bisher unbekannten Vorgänge auf pflanzenphysiologische, meteorologische und bioklimatische Fragen sowie auf die chemisch-analytischen Bestimmungsmethoden des CO_2 werden besprochen, ebenfalls die Energieübertragung bei diesen Vorgängen.

I. Die erste Problemstellung.

Durch die Betrachtung mancher Pflanzen, sowohl von Einzelpflanzen als auch ganzer Pflanzenbestände, kam ich im Jahre 1944 zu der Vermutung, daß sie ihre Blätter nicht nur, wie bisher angenommen, nach der günstigsten Sonnen- und Himmelsstrahlung einstellen, sondern daß noch andere unbekannte Faktoren einen Einfluß auf die Lage und Gestalt der Blätter haben. Die Ursache bzw. den „Zweck" dieser auffallenden Erscheinung sah ich in der Erreichung einer vorsorglichen *Anlieferung des Kohlendioxyds*, des Hauptnahrungsstoffes, der nur in sehr begrenzter Konzentration den Pflanzen in der Atmosphäre dargeboten wird.

Durch weitere Beobachtungen und Überlegungen kam ich zu dem Schluß, diese merkwürdige Erscheinung müsse dadurch bedingt sein, daß die Pflanze eine selektive *Strahlungsbeeinflussung* hauptsächlich durch ihre Blätter sowohl als Durchlässigkeits- als auch als Reflexionsfilter auf strahlungsabsorbierende Molekeln oder Teilchen ausübe, welche sich in der die Pflanze umgebenden Atmosphäre oder auf dem Weg zu den Assimilationsstellen befinden; die Pflanze müsse also für diesen

* Wien XIV, Penzingerstr. 90.

Zweck, nach damals noch unbekannten Gesetzen, die Sonnen-, Himmels-, Erd- und Gegenstrahlung in ihrer Umgebung verändern.

Weiters nahm ich an, daß der *Wasserdampf* der Atmosphäre einen direkten Einfluß auf die vermutete vorsorgliche Kohlendioxydheranbringung habe und daß das Wasser, das zum Aufbau des Assimilates benötigt wird, mindestens teilweise auch aus der Luft genommen werden könne, wenn es auch zum Teil vorher durch die Transpiration von der Wurzelseite her angeliefert wurde.

Die Abhängigkeit der Assimilationsintensität, für welche die Pflanzenphysiologie bisher nur die äußeren Faktoren: Licht, Kohlendioxydgehalt und Temperatur betrachtete, erweiterte ich also auf die folgenden Einflüsse: 1. auf die *selektive Bestrahlung* und 2. die *Feuchte* der die Pflanze umgebenden Atmosphäre sowie 3. auf die neue Forderung der Existenz eines *Zwischenproduktes* zwischen dem gasförmigen Kohlendioxyd und den angeregten Blattgrünteilchen, das in einer Adsorptionsverbindung, gebildet aus Kohlensäuremolekeln und einer noch unbekannten Substanz, bestehen sollte. Die Wahrscheinlichkeit der Bildung dieser Adsorptionsverbindung sah ich im Zusammenhang mit der oben erwähnten selektiven Bestrahlung und einer günstigen Feuchte.

Außerdem vermutete ich auf Grund einer Diskussion mit Dr. *O. Deutschbein*, daß die durch die Transpiration erzielte *Abkühlung*, besonders an der Unterseite der Blätter, gegenüber der vorbeistreichenden Luft zu einer zweckmäßigen Funktion der *Thermodiffusion* führen könne, das heißt, daß dieser Effekt für die Heranbringung des Kohlendioxyds von Bedeutung sei.

Die Thermodiffusion wirkt bekanntlich trennend auf ein Gasgemisch ein, wenn in einer Grenzschicht eine Temperaturdifferenz vorhanden ist. Die Geschwindigkeit der Entmischung ist abhängig vom Temperaturgefälle, von dem Verhältnis der Mol- (bzw. Teilchen-) Gewichte und von dem Kraftgesetz der Wechselwirkung zwischen den Molekülen bzw. Teilchen. Im allgemeinen werden sich die leichteren Moleküle auf der wärmeren Seite und die schwereren Moleküle auf der kälteren Seite der Grenzschicht um so stärker anreichern, je verschiedener ihre Massen sind. Durch den Thermodiffusionseffekt wird daher praktisch *keine* nennenswerte Anreicherung der gegenüber den „Luftmolekeln" nur *wenig* schwereren CO_2-*Gas*molekeln an der kühleren Blattseite eintreten, dagegen kann sich dieser Effekt in einer Anreicherung der mit Kohlensäure beladenen, wesentlich schwereren Zwischenprodukte, die später als „Kerne" definiert werden, an der kühleren Fläche entsprechend stärker auswirken.

Diese aus diesem Effekt und der selektiven Bestrahlung folgende bessere Versorgung der Pflanze mit ihrem Hauptnahrungsstoff erlaubte eine Teilerklärung der mannigfaltigen Gestalten und auffallenden Stellungen der Pflanzen und Blätter mit manchen neuen Aufschlüssen. Die Pflanze schafft sich hiernach selbst durch Auslese ihr *günstigstes Mikroklima;* die Mannigfaltigkeit der Formen der Pflanzen ist, abgesehen von

den schon bekannten Lebensbedingungen, eine Funktion der *Anpassung an die günstigsten selektiven Strahlungs- und Strömungsbedingungen* zur Steigerung des Kohlensäuregehaltes und des Thermodiffusionseffektes.

Diese Annahme der Veränderung des Kohlensäuregehaltes in der nächsten Umgebung der Pflanzen durch Strahlungs-, Feuchte- und Thermodiffusionswirkung führte seinerzeit logisch zu der weiteren Annahme, daß durch die gleichen Faktoren auch die erheblichen *Schwankungen* des *Kohlendioxydgehaltes* der *Atmosphäre* — von 0,02 bis 0,04 Vol.-% — beeinflußt werden, die bisher nach meiner Ansicht mit der Assimilation, der Bodenatmung und Verbrennungsprozessen nur unbefriedigend begründet wurden.

Eine gewisse, wenn auch nur schwache Stütze meiner Annahme konnte ich damals in folgenden Arbeiten finden, deren Autoren auf Unstimmigkeiten bei ihren Kohlensäurebestimmungen aufmerksam machen, ohne auf die Ursache näher einzugehen und ohne eine Erklärung zu finden: *E. Reinau* (1930), „Über den CO_2-Gehalt erdnaher Luftschichten“[1]; *A. Schoder* (1932, Dissertation bei Prof. *Harder*, Stuttgart), „Über die Beziehung des Tagesganges der Kohlensäureassimilation von Freilandpflanzen zu den Außenfaktoren“[2]; weiters die aufschlußreicheren Arbeiten von *Rob. Charles Gut*, besonders die Abhandlung „Le gaz carbonique dans l'atmosphère d'un champ de mais“[3], und noch die Abhandlung von *I. Shafer*, „Effect of light on CO_2 in leaves“[4].

Meine weitere Annahme, daß die Lichteinstrahlung in unseren Breiten noch genügend *Spielraum* für eine bedeutende *Mehraufnahme* von Kohlensäure zuläßt und daß prinzipiell mehr Assimilat von den Pflanzen als unter normalen Bedingungen verarbeitet werden kann, fand ich in den meisten diesbezüglichen Facharbeiten bestätigt, ja sogar übertroffen; da noch bei *geringen Beleuchtungsstärken*, also wenn die Lichtstärke der hauptsächlich begrenzende Faktor ist, die Assimilationsintensität mit der Kohlendioxydspannung ansteigt. Dies zeigt, daß bei natürlichem Kohlendioxydgehalt, selbst wenn nur relativ wenige Chlorophyllteilchen durch Lichtquanten angeregt werden, ein Teil davon durch den Mangel an Kohlendioxyd wieder, ohne zur Assimilation beigetragen zu haben, abklingt. Ein Hinweis, daß der Assimilationsprozeß eine Zeitreaktion sein dürfte.

Die meisten diesbezüglichen Arbeiten geben an, daß eine Stoffproduktionserhöhung um 50 bis 100% durch eine begrenzte Kohlendioxydsteigerung erreicht werden kann, und zeigen, daß die Pflanzen das vermehrt erzeugte Assimilat verwerten können.

Trotzdem ergaben die vielen Versuche, durch Kohlendioxyddüngung eine Ertragssteigerung zu erreichen — ich erwähne nur das Buch von

[1] Gerlands Beiträge zur Geophysik **25**, 178—193 (1930).
[2] Jahrb. f. wiss. Botanik **76**, 441—484 (1932).
[3] Ber. Schweiz. Bot. Ges. **50**, 293—300 (1940).
[4] Plant Physiology **13**, 141—156 (1938).

Henrik Lundegårdh (Jena 1924): „Der Kreislauf der Kohlensäure in der Natur" —, keine günstigen Resultate, offenbar deswegen, weil die Rolle, welche das Kohlendioxyd in der Atmosphäre spielt, nicht genügend bekannt war. Als weitere Arbeiten auf diesem Gebiete seien die von *S. Schurbitzky* „Die Bedeutung des Stallmistes als eine Quelle zur Ernährung der Pflanzen mit Kohlendioxyd"[5] und von *W. M. Katunsky* „Über die Veränderung der photosynthetischen Aktivität der Pflanzen bei ihrem Wachstum und ihrer Entwicklung im Zusammenhang mit dem Problem der Kohlensäuredüngung"[6] angeführt.

Auf Grund der geschilderten Überlegungen und beeindruckt durch die Möglichkeit, in den lebenswichtigen natürlichen Kohlenstoffkreislauf einzugreifen, entschloß ich mich Ende 1945, den experimentellen Nachweis all der oben angeführten Annahmen auf breiter Basis zu versuchen, ein Programm, das nur durch die Mithilfe mehrerer Fachgenossen verwirklicht werden konnte, als die ich — in alphabetischer Folge — *L. Balcarczyk*, *G. Ortner*, *G. Stetter*, *G. Wagner* und *H. Wambacher* zu nennen habe.

Wenn ich die Ergebnisse der über 20000 Kohlendioxydbestimmungen vorwegnehme, so kann über eine überraschend gute Bestätigung meiner Annahmen berichtet werden; darüber hinaus lieferten die Versuchsergebnisse neue Erkenntnisse über die eigentlich sich abspielenden Vorgänge.

II. Neue Gesichtspunkte zur Assimilation.

Um zunächst meine pflanzenphysiologischen Betrachtungen abzuschließen, sollen hier die im Anschluß an die Versuche entstandenen Überlegungen vorweggenommen werden.

Die oben geforderten Zwischenprodukte nennen wir jetzt „*Kerne*" (in Anlehnung an die Kondensationskerne); sie spielen eine ausschlaggebende Rolle bei der Schaffung günstiger Vorbedingungen und bei dem Assimilationsprozeß selbst. Diese Kerne haben die Eigenschaft, Kohlendioxyd aus der Atmosphäre unter dem Einfluß der Strahlung und Feuchte *aufzunehmen* oder *abzugeben*. Es gibt mehrere Arten von Kernen. Kommen in das Mikroklima der Pflanzen solche Kerne, die für sie *unerwünscht* sind, so werden sie durch selektive Strahlung, besonders unter den Blättern, weitgehend zerstört, auch wenn sie mit Kohlendioxyd beladen sind (Kohlendioxydanlagerungen oder -speicherungen); dieses freigewordene CO_2 wird wieder an die Gasphase abgegeben und mit dem schon darin vorhandenen CO_2 als solches von der Pflanze aufgenommen und durch Chlorophyll umgewandelt. *Erwünschte* Kerne sind dagegen solche, *in welchen* offenbar schon eine *erste Stufe* der CO_2-

[5] Die Chemisierung der sozial. Landwirtschaft **1939**, Nr. 2, 52—54.
[6] Ber. Akad. Wiss. S. S. S. R., Abt. f. Biol. **1939**, Nr. 1, 85—101.

Umwandlung stattfindet; sie lagern bei selektiver Bestrahlung noch weiteres Kohlendioxyd an und die gebildete „Kernkohlensäure" kann offenbar durch in der Pflanze vorhandene Enzyme weiter verarbeitet werden. An beiden Vorgängen wird die Feuchte der Atmosphäre, die auch durch die Transpiration beeinflußt wird, maßgebend beteiligt sein. Beide Prozesse der Vorstufenbildung brauchen Strahlungsenergie; deren Aufnahme einerseits durch das Chlorophyll, anderseits durch den Kern erfolgt, aber zeitlich und örtlich *getrennt*. Es sei hier noch auf die Möglichkeit einer „Dunkelreaktion" zwischen Kernkohlensäure und Enzym hingewiesen. Über die Dauer des Kernanregungszustandes und über die Beständigkeit der Kernkohlensäure wird noch weiter unten ausführlich berichtet.

Die Annahme, daß die Umwandlung des Kohlendioxyds über zwei verschiedene Systeme erfolgt, findet eine Stütze in den „Untersuchungen über Assimilation der CO_2" von *R. Willstätter* und *A. Stoll* (Berlin 1918). Nach ihren Versuchen mit Blättern der grünen Stammform und von gelben Varietäten kommen sie zu dem Schluß, daß die Assimilationsleistung abhängig vom Chlorophyllgehalt und von einem Enzym ist, welches sie in einem wasserlöslichen gelben Farbstoff zu erblicken glauben. Die gelben Blätter zeigen eine größere Abhängigkeit der Assimilation von der Beleuchtung, die grünen von der Temperatur; das heißt, die Assimilationsleistung gelber Blätter sinkt mit abnehmender Intensität des Lichtes sehr rasch, während grüne Blätter bis zirka ein Viertel des Sonnenlichtes konstante Assimilation zeigen. Die Temperatur hat bei grünen Blättern steigernden Einfluß auf die Assimilation, während die gelben schon ab 20° keine Veränderung zeigen.

Diese eindeutig festgestellten zwei Systeme sollen aber nach ihrer Deutung in einem Zusammenwirken zwischen dem Chlorophyll und dem enzymatischen System in der Photosynthese bestehen. Nach meiner Ansicht aber arbeiten beide Systeme getrennt. Eine erste Vorstufe der Umwandlung wird in beiden Fällen durch Strahlung erreicht; nur wird diese im einen Fall durch Chlorophyll, im anderen Fall durch die Anlagerung außerhalb oder innerhalb der Pflanze an „Kerne" bewirkt.

Diese bisher unerkannten Vorgänge, die sowohl auf die Vorbedingungen als auch auf den eigentlichen Assimilationsprozeß Einfluß nehmen, werden hier kurz zusammengefaßt:

Außer den drei bekannten äußeren Faktoren, die Einfluß auf die Assimilationsintensität nehmen, wirken bestimmend auf diese Vorgänge „*Kerne*", die Kohlensäure in verschiedener Form aufnehmen und abgeben können. Der Phasenwechsel des Kohlendioxyds und Wassers wird durch *Strahlung* auf diese selektiv absorbierenden Gebilde, weiters durch die *Größe* der Kerne und die *Feuchte* bestimmt. Die gegebenen natürlichen Kerne, die diese Eigenschaft in verschiedener Art zeigen,

sind abhängig von der geographischen Lage und von der Großwetterlage, wie erstmalig *G. Stetter* feststellen konnte. Die Assimilationsintensität wird aber auch ohne Phasenwechsel durch Heranbringung der mit Kohlensäure beladenen Kerne zu den Assimilationsorganen durch den *Thermodiffusions*effekt und, wie erstmalig von *G. Wagner* erkannt wurde, durch die negative *Photophorese* beeinflußt.

III. CO_2-Konzentration als Luftmassenmerkmal.

Prof. Dr. *Georg Stetter*, der mir durch seine elementare Ableitung, der ersten „einfachen und anschaulichen" Erklärung, des vorher nur durch Berechnungen gedeuteten Thermodiffusionseffektes bekannt wurde[7], begann Anfang 1946 auf meinen Wunsch auch experimentell an der Lösung der aufgeworfenen Probleme zu arbeiten. *Stetter* konnte zunächst meine Annahme bestätigen, daß die bedeutenden CO_2-Schwankungen zwischen etwa 0,02 und 0,04 Vol.-% mit den bisher dafür verantwortlich gemachten Ursachen allein nicht erklärt werden können. Die am Sprungturm der Badeanstalt in Thumersbach im Winter und besonders die auf der Schmittenhöhe bei Zell am See bei Schneelage von *Stetter* nach der Methode von *Pettenkofer-Hesse* durchgeführten Messungen hätten wegen des praktisch vollkommenen Ausschlusses der bekannten Faktoren, wie Assimilation, Bodenatmung und Verbrennung, keine nennenswerten Schwankungen ergeben dürfen; tatsächlich zeigten aber diese mehrere hundert Einzelmessungen die oben angeführten Schwankungen. Darüber hinaus konnte *Stetter* die unerwartete und aufschlußreiche Feststellung machen: „Diese Messungen brachten unter anderem das wesentliche Ergebnis, daß der Kohlensäuregehalt ein charakteristisches, und zwar konservatives Luftmassenmerkmal ist. Eindeutig steht fest, daß ozeanische Westluft (bei uns der häufigste Fall) etwa den als normal angesehenen mittleren Kohlensäuregehalt hat, Südwest- (also Tropik-) Luft einen niedrigeren; während Arktisluft die höchsten, und zwar beträchtlich höhere Werte aufweist.

Im übrigen ergab sich die für die weiteren Versuche wichtige Feststellung, daß in einer großen homogenen Luftmasse, in der sich ja auch die meteorologischen Elemente nicht stark ändern, keine großen und zumindest keine raschen Schwankungen auftreten. Die einmal erwiesene Abhängigkeit von der Luftmasse konnte dann auch in der Niederung mit Leichtigkeit erkannt werden, wenn von lokalen Einflüssen oder von Störungen, z. B. Motoren, weidendem Vieh, Rauch usw. abstrahiert wurde."

Eine Erklärung für diesen mit der Großwetterlage schwankenden

[7] *G. Stetter*, Zum Verständnis des Trennrohreffektes. Österr. Chemiker-Ztg. **45**, 130 (1942).

Kohlendioxydgehalt konnte vorerst nicht gebracht werden. Die Ursache allein in der Thermodiffusionswirkung zu suchen, befriedigte nicht.

IV. Verschiebung der CO_2-Konzentration durch Anwendung eines Temperaturgefälles (Kohlensäureeffekt). Die „Kern"-Hypothese.

Von mir im Juni bis August 1947 angesetzte Versuche erlaubten endlich unter gewissen Bedingungen, wenn auch unregelmäßig reproduzierbar, erstmalig willkürliche CO_2-Gehaltsveränderungen in der Luft durch Experimente hervorzubringen. Dieser, durch ein *Temperaturgefälle* zwischen zwei vertikal übereinander befindlichen Gefäßen hervorgebrachte sogenannte *Kohlensäureeffekt* konnte von mir auch als abhängig von der Strahlung gefunden werden. Schon vor diesen Versuchen hatten wir, begründet durch die Messungen von *Stetter* (Abschn. III) und durch Literaturangaben festhalten können, daß bei *feinem* Nebel und Dunst der CO_2-Gehalt *steigt*, bei *grobem* Nebel und Regen der CO_2-Gehalt aber *keine Veränderung* zeigt.

Nach Abschluß dieser ersten Versuchsserie stellte ich Anfang September 1947 fest: In der Atmosphäre liegt das Kohlendioxyd zum Teil in Gasform und zum Teil gebunden an sogenannte Kerne (in Anlehnung an die Kondensationskerne) vor; die Aufteilung auf diese zwei Phasen wird beeinflußt durch ein Temperaturgefälle, durch die Bestrahlung und durch die Größe der Kerne. Diese Feststellung wurde mir durch frühere Hinweise von *Stetter* erleichtert. Daß die Thermodiffusion der an sich unveränderten Kerne nicht allein die Ursache dieser CO_2-Gehaltsveränderung sein konnte, sondern daß auch ein Phasenwechsel von CO_2 eintritt, wurde dadurch bewiesen, daß die Summe des CO_2-Gehaltes in den beiden miteinander verbundenen Gefäßen, in denen das Temperaturgefälle ausgebildet wurde, in den seltensten Fällen gleich war mit dem CO_2-Gehalt in einem Vergleichsgefäß. Bei einer Temperaturdifferenz von 3 bis 6° C zwischen der unteren gekühlten Flasche, die mit einem paraffinierten Gummischlauch mit einer zweiten Flasche, Öffnung auf Öffnung gestellt, verbunden wurde, konnte in der *unteren* Flasche immer ein *höherer* CO_2-Gehalt, schwankend, aber bis um 26%, gegenüber der oberen Flasche festgestellt werden. Als Gefäß wurden Flaschen aus gewöhnlichem Glase verwendet, weil im Jahre 1947 Jenaer Geräteglas nicht erhältlich war. Meine vorgefaßte Meinung des Strahlungseinflusses sah ich bestätigt durch Unstimmigkeiten bei Verwendung von wasserhellen und grünen Flaschen; besonders aber durch Versuche, wobei die untere, gekühlte Flasche mit einem *schwarz* angefärbten Stoff umhüllt war, der zumindestens im nahen Ultrarot auch schwarz war — und bei denen der erwartete und schon gewohnte Effekt der Kohlensäureanreicherung in der unteren Flasche *ausblieb*.

Die unerwartete räumliche Verteilung der Kohlensäure in einem *Zimmer*, wie ich sie bei Versuchen feststellen konnte, einfach zu erklären, scheitert aber auch noch heute, nach all den gewonnenen Erfahrungen. Ich stellte in diesem Zimmer eine relative Feuchtigkeit von über 90% her; nachdem durch einen Ventilator die durch die Atmungsluft verursachten Unregelmäßigkeiten im CO_2-Gehalt ausgeglichen waren, wurde nach einer entsprechenden Pause die Luft in Meßgefäße einerseits zirka 10 cm über dem Boden, anderseits in etwa 170 cm Höhe mit der nötigen Vorsicht (durch Ausleeren der Flüssigkeit) eingefüllt. Im oberen Gefäß konnte immer mehr CO_2 gemessen werden, und zwar — schwankend — um 12 bis 21%.

Mitte September 1947 wurden auf meinen Wunsch meine Versuche (auch die Versuche über die merkwürdige Verteilung des CO_2 in geschlossenen Räumen) von Prof. Dr. *G. Wagner*, Techn. Hochschule Wien, wiederholt. Die CO_2-Bestimmungen erfolgten, wie bei meinen und *Stetters* Messungen, titrimetrisch nach *Pettenkofer-Hesse;* nur konnte *Wagner* in seiner Anordnung die Fehlergrenze der Bestimmungsmethode auf 1% herabdrücken. Die Ergebnisse bestätigten meine bisher erhaltenen Resultate: Im unteren Kolben (3 bis 5° C kälter als der obere Kolben) wurde bis maximal 30% mehr CO_2 gemessen als im oberen Kolben. Manchmal sank der Effekt auch auf die Fehlergrenze herab. *Wagner* konnte aber noch feststellen, daß nur bei Beobachtung eines „*feinen*" *Tyndall*-Effektes, sichtbar gemacht durch Bestrahlung des unteren Kolbens mit einem schmalen Lichtbündel, die Kohlendioxydanreicherung gemessen werden konnte; sowohl bei Ausbleiben des *Tyndall*-Effektes als auch bei Auftreten eines „groben" *Tyndall*-Effektes (Makrotröpfchen) blieb die Anreicherung aus. Diese wertvolle Beobachtung stimmte gut mit *Stetters* und meiner Annahme überein, daß eine untere Grenze der Feuchte notwendig sei, daß aber bei Anwachsen der Tröpfchen die angelagerte Kohlensäure wieder, wenigstens zum Teil, in die Gasphase übergeht. Weiters konnte *Wagner* noch folgende Beobachtung machen: Der feine *Tyndall*-Nebel zeigte im grünen Licht negative und im weißen Licht positive Photophorese; die bei grünem Licht der Lichtquelle entgegenwandernden, mit Kohlensäure beladenen Kerne erlaubten unter anderem Schlüsse über die unter den Blattdächern vor sich gehenden Vorgänge. Auch fand *Wagner* an der Decke eines unbetretenen Raumes nach Abblasen von CO_2 unter gewissen Bedingungen einen höheren CO_2-Wert als in der Mitte des Luftraumes in Übereinstimmung mit meinem „Zimmer-als-Gefäß"-Versuch.

V. Kontrollversuche mit kernfreier Luft.

Im Vordergrund stand nun die Frage: Waren die durch Titration gemessenen Veränderungen des Säuregehaltes von Luftproben, hervor-

gerufen durch Veränderung der Temperatur (Feuchte) und der Strahlungsverhältnisse tatsächlich an die Gegenwart von Kernen (Schwebstoffen) gebunden? Sie konnte bald eindeutig beantwortet werden. *Stetter* kam auf meine Anregung zurück, mittelst einer von ihm stammenden Anordnung, des nach dem Prinzip der Thermodiffusion arbeitenden *thermischen Staubabscheiders* die *Kerne* aus der zu messenden Luft zu *eliminieren*.

Stetter hatte, ganz unabhängig von dieser Arbeit, für die praktische Feinstaubabscheidung bereits derartige Anordnungen berechnet und gebaut. Er hatte auch bereits nachgewiesen, daß sie übereinstimmend mit der Theorie funktionieren, laut welcher „Schwebeteilchen von beliebiger Kleinheit quantitativ abgeschieden werden müssen, sofern sie nur noch groß gegen die Moleküle sind; genauer gesagt, wenn ihre Eigendiffusion gegen die Diffusion der Luftmoleküle vernachlässigt werden kann".

Stetter berechnete für meine Zwecke ein solches thermisches Abscheiderohr, welches dann von *Wagner* mit allen experimentellen Finessen zusammengestellt wurde. Es wurde einerseits in die Luftzufuhrleitung eingeschmolzen und anderseits über Schliffe mit dem Meßkolben verbunden. Zwischen das *Stetter*-Rohr und den Meßkolben wurde noch eine Glasspiralschlange in einem Wasserbad eingeschaltet, um die Temperatur der entkernten Luft herabzusetzen, obwohl Vorversuche von *Wagner* zeigten, daß in einem abgeschlossenen Kolben mit Wasserbelag bis zirka 40° C der feine *Tyndall*-Effekt sichtbar und damit der Kohlensäureeffekt zu erwarten war. Die Sauggeschwindigkeit und die Temperatur wurden laufend kontrolliert. Die Luftprobe wurde erst nach reichlich langer Durchsaugzeit zur Bestimmung des CO_2-Gehaltes verwendet.

Zusammenfassend ergaben die zahlreichen Versuche, damals und zu späteren Zeiten, gleichgültig welche Versuchsanordnung angewendet wurde, daß in den durch ein *Stetter*-Rohr *entkernten* Luftproben gegenüber dem Testkolben nur Erhöhungen von 0 bis 3% der CO_2-Werte auftraten, auch wenn die gleichlaufenden Versuche ohne *Stetter*-Rohr Erhöhungen durch Strahlungseinflüsse von über 20%, was oft der Fall war, und auch über 30% ergaben. *Der Kohlensäureeffekt tritt also nur in Gegenwart von Kernen auf.* Nur bei einer Versuchsserie, auf die ich noch zurückkomme, schien das *Stetter*-Rohr keine Wirkung zu zeigen.

VI. Der Bubbel-Effekt.

Zur Luftprobenahme wurden verschiedene Methoden angewendet. Anfangs wurde die zu untersuchende Luft dadurch in ein Meßgefäß gebracht, daß dieses mit Wasser gefüllte Gefäß am Probeort entleert und

die Luft in das Gefäß einströmen gelassen wurde. Systematische Versuche von *Stetter* zeigten aber, daß auch für Relativversuche diese Probenahme nicht genügend exakt sei. Wird die Luftprobe durch Ausgießen von Wasser aus einem Gefäß mit engerem Hals genommen, so daß sie in Blasen durch das Füllwasser aufsteigt (bubbelt), so wird ein höherer CO_2-Gehalt gemessen, gegenüber z. B. dem CO_2-Gehalt der Luft, die durch *Abhebern* der Füllflüssigkeit in das Meßgefäß eingebracht wurde; diese CO_2-Steigerung trat auch ein bei Verwendung von im Kohlensäuregleichgewicht mit der zu messenden Luft stehenden dest. H_2O. Da Blasengröße und Blasengeschwindigkeit, nach Feststellung von *Stetter*, einen großen Einfluß auf diesen sogenannten *Bubbel*-Effekt haben, konnten beim Entleeren der Füllflüssigkeit leicht Unregelmäßigkeiten auftreten.

VII. Wirkstoffversuche.

Kleine Mengen bestimmter Stoffe beeinflussen die CO_2-Werte stark. Zum Studium ihrer Wirkung heberte *Stetter* bei seinen diesbezüglichen Versuchen die Füllflüssigkeit (dest. H_2O) ab und saugte hierbei die Luft aus einem oben offenen Kasten ein; in diesem Kasten war die den „Wirkstoff" in Spuren abgebende Substanz eingebracht.

Wurde z. B. Chlor als Wirkstoff verwendet, so konnte *Stetter* die merkwürdige Tatsache feststellen, daß bei Westluft ein CO_2-Zuwachs und bei Arktisluft eine CO_2-Verminderung gegenüber dem Vergleichskolben ohne Chlor gemessen wurde. Die in III beschriebene Feststellung von *Stetter*, daß von den verschiedenen Luftmassen z. B. Westluft einen mittleren Kohlendioxydgehalt, Arktisluft einen bedeutend höheren Gehalt aufweist, konnte von *Stetter* dahin erweitert werden, daß *verschiedene Kohlensäurekerne* in den verschiedenen Luftmassen vorliegen, die gegenüber Spurenzusätzen von Halogenen *verschieden reagieren*. Diese Ergebnisse ermöglichten es mir bei meinen später angeführten Spektralversuchen, eine Erklärung für die merkwürdige Erscheinung zu geben, daß die Wirkung bestimmter Spektralbanden auf die Kerne, also z. B. eine CO_2-Anlagerung, manchmal vollkommen ausblieb; die Ursache war der Wechsel der Kernarten mit der Veränderung der Großwetterlage. Durch diese Erkenntnisse wurde auch die durch die Spektralversuche ermöglichte Identifizierung der Kerne erleichtert und die Übereinstimmung der Resultate der Wirkstoff- mit denen der Spektralversuche ergab eine breitere Erkenntnisbasis in der Entwicklung dieser Arbeit. *Stetter* konnte aber noch weiters feststellen, daß die sprunghaften Schwankungen des CO_2-Gehaltes der Atmosphäre und die Veränderungen des CO_2-Gehaltes bei Halogenzusätzen gegenüber dem Vergleichskolben, die auch abhängig von den Veränderungen der Großwetterlage sind, schon gemessen werden können, *bevor* nach den meteorologischen Daten

des normalen Wetterdienstes eine Veränderung der Großwetterlage zu erwarten oder die neue Luftmasse schon eingetroffen war. Diese zeitliche Verbesserung der Wetterprognosen konnte einige Stunden betragen und besonders vor Eintreffen von Arktisluft bis 24 Stdn. erreichen.

Es mußte hierbei die merkwürdige Übereinstimmung auffallen, daß bei den gleichen Änderungen der Großwetterlage, bei denen die Ozonforscher ein Ansteigen des Ozonwertes messen konnten, wie z. B. an der Rückseite eines Tiefs, *G. Stetter* ein starkes Anwachsen des CO_2-Gehaltes der Luft und bei Zusätzen von Chlorspuren eine Verminderung gegenüber dem Vergleichskolben feststellen konnte. Es besteht eindeutig eine Korrelation zwischen beiden Erscheinungen.

G. Stetter stellte zu dem merkwürdigen Vorsprung der CO_2-Messung gegenüber den meteorologischen Messungen folgende Überlegung an: „Wenn sich eine Luftmasse schon ankündigt, bevor sie in den meteorologischen Elementen am Boden nachweisbar ist, so kann das nur auf *Vorgänge in der Höhe* zurückzuführen sein, welche dem Wettergeschehen am Boden vorauseilen. Man weiß, daß z. B. Kaltluftvorstöße ein Vorauseilen in der Höhe erkennen lassen. Auf die CO_2-Messungen kann sich aber diese in der Phase vorverschobene Höhenwetterlage wohl nur *optisch* auswirken, also durch die Veränderung der zum Boden gelangenden Strahlung."

Die Wirkstoffversuche zeigten, daß nur bestimmte Substanzen wirksam sind; bisher wurden nur solche gefunden, die sich durch starken Geruch auszeichnen. Eine Unterteilung kann noch dadurch vorgenommen werden, daß die Stoffe der einen Gruppe (z. B. Halogene) schon in *sehr* geringen Dosen wirken, in denen sie z. B. durch Geruch nicht mehr wahrgenommen werden können, man also von einer *katalytischen* Wirkung sprechen kann; die andere Gruppe wirkt auch in etwas größeren Mengen, verursacht aber auch dann nur ein begrenztes Ansteigen des Effektes.

VIII. Erste Bestrahlungsversuche.

G. Wagner brachte für seine Versuche und CO_2-Bestimmungen die zu untersuchende Luft durch längeres *Durchsaugen* mittels einer Wasserstrahlpumpe in die Meßkolben; auch während des Versuches, also z. B. bei Bestrahlung des Kolbens oder bei Wirkstoffversuchen, wurde kontinuierlich durchgesaugt. *G. Wagner* verwendete anfangs grüne Glasstürze über dem Meßkolben und später ein auf empirischem Wege gefundenes grünes Flüssigkeitsfilter, durch das der Meßkolben bestrahlt wurde. Es ist sein Verdienst, eindeutig festgestellt zu haben, daß im *sichtbaren* Wellenbereich Strahlungseinflüsse auf den Kohlensäureeffekt (Abschn. IV) eintreten. Auf Grund meiner seinerzeitigen teleologischen Schlüsse und meiner Versuche vermutete ich damals, daß im ganzen Tageslichtspektrum

wirksame Gebiete auftreten können, die Einflüsse auf den Kohlensäureeffekt haben; besonders hoffte ich, allerdings in den ultraroten Gebieten, in denen H_2O und CO_2 absorbieren, einen Einflußnachweis erbringen zu können. Mein seinerzeitiger Forschungsauftrag beinhaltete daher unter anderem ganz allgemein die Aufgabenstellung, den Einfluß der Strahlung auf den von mir gefundenen Kohlensäureeffekt zu untersuchen. Somit hat *G. Wagner* mit seinem Grünfilter einen Nachweis über wirksame Gebiete im *Sichtbaren* erbracht. Wurde dieses grüne Flüssigkeitsfilter, das von blau bis orange durchlässig war, eingesetzt, das heißt der Meßkolben grün bestrahlt, so konnten bedeutende, aber sehr schwankende CO_2-Zunahmen gegenüber dem unbestrahlten Kolben gemessen werden. Bei Zusätzen von Wirkstoffen, z. B. von Jod vor dem Ansaugrohr, konnten um 20% höhere Werte und, wenn dieser Kolben noch unter einem grünen Glassturz stand, um bis 40% höhere CO_2-Werte gemessen werden gegenüber dem Meßkolben ohne Jod.

G. Wagner konnte mit seiner Durchsaugmethode auch die *Zeit* bestimmen, die nötig war, um bei Bestrahlungen des Meßkolbens eine maximale Wirkung zu erzielen; bis 15 Min. Bestrahlungsdauer stieg der CO_2-Wert noch merklich an, nach 20 Min. konnte keine weitere CO_2-Vermehrung gemessen werden.

Außerdem konnte *G. Wagner* bei bedecktem Himmel, sobald das Empfinden einer schwülen Atmosphäre vorherrschte, ein sprunghaftes Ansteigen des CO_2-Wertes messen und daher vermuten, daß diese Steigerungen mit den elektrostatischen Aufladungen, die vor Gewittern in der Atmosphäre auftreten, im Zusammenhang stehen.

G. Wagner hat während seiner Mitarbeit noch auf manchen Gebieten dieser Entwicklungsarbeit wertvolle Ergebnisse beigestellt, besonders sei noch auf seine Versuche mit Wirkstoffzusätzen mit und ohne Verwendung des *Stetter*-Rohres und auf seine Versuche mit Terpentin als Wirkstoffsubstanz hingewiesen. Er wird über seine Versuchsergebnisse in einer eigenen Mitteilung berichten.

IX. Oberflächeneffekte.

G. Stetter konnte bei seinen Wirkstoffversuchen einen starken Einfluß von *Glasflächen* feststellen, aber nur dann, wenn die Glasflächen vor den Versuchen *frisch gereinigt* wurden; sobald die Glasflächen einige Tage der umgebenden Luft ausgesetzt waren, trat dieser, mit der Großwetterlage wechselnde Glaseffekt nicht auf. Durch diese Feststellung konnte ich erst die von *Wagner* seinerzeit durchgeführte Versuchsserie mit dem *Stetter*-Rohr erklären, der einzigen, die der Kerntheorie zu widersprechen — oder die dem Jod eine Rolle als Kern einzuräumen — schien.

Bei den in VIII angeführten Versuchen von *G. Wagner* mit Jod wurden 2 bis 3 mg Jod in die Öffnung des Luftansaugrohres eingebracht und durch Erhitzen verteilt; das *Stetter*-Rohr funktionierte im erwarteten Sinn, das heißt die entkernte Luft zeigte keine CO_2-Gehaltsveränderung, dagegen traten in den Versuchen mit unentkernter Luft Erhöhungen um 20% ein.

Um den Apparat wieder jodrein zu machen, wurde von *G. Wagner* ein neues Ansaugrohr eingesetzt und das *Stetter*-Rohr nach Durchspülung mit Kaliumjodidlösung und Wasser, mit Chromschwefelsäure und Wasser gereinigt. Aber die nächsten 7 Versuche zeigten keine Abnahme des Effektes, obwohl neuerlich kein Jod zugesetzt wurde, im Gegenteil, die Werte stiegen noch an und auch die entkernte Luft wies noch bedeutende CO_2-Steigerungen auf. Die Erhöhungen im grünen *Bubbel*-Kolben gegenüber dem Vergleichskolben betrugen ohne *Stetter*-Rohr 40 bis 50% und mit dem *Stetter*-Rohr noch 20 bis 30%. Zur Deutung dieser Erscheinung bin ich allerdings gezwungen, spätere Erkenntnisse vorwegzunehmen: Es waren noch Spuren des sublimierten Jods von den vorhergehenden Versuchen in der Umgebung des Fensters vorhanden; das Jod zerstörte einen geringen Teil der CO_2-Anlagerungen in der Atmosphäre, die Werte im Vergleichskolben stiegen durch teilweisen Zerfall der Kernkohlensäure über das Mittel an, vermutlich herrschten ältere Westluftmassen vor. Die Grünbestrahlung des Versuchskolbens beschleunigte und vergrößerte dieses Zerstörungswerk bedeutend, der CO_2-Gehalt schnellte hinauf, weil das CO_2 in die meßbare Form — in die Gasphase — überging. Bei Einschaltung des *Stetter*-Rohres diffundierten alle Kerne an die kühlere Glaswand im *Stetter*-Rohr; zum Unterschied aber zu den Versuchen vor der Reinigung der Apparatur, wo die mit Kohlensäure beladenen Kerne an der kühlen Glaswand blieben und ihre Kohlensäure halten konnten, zerfielen die Kerne (oder nur die Kohlensäureanlagerung) an der durch die Reinigung *aktivierten* Glaswand, auch ihr CO_2 ging in die Gasphase, konnte dort gemessen werden und täuschte durch die nun sehr hoch gemessenen CO_2-Werte ein Nichtfunktionieren des thermischen Abscheiders vor.

X. Die Unstimmigkeiten der maßanalytischen Methode. Erste Spektralversuche mit definierten Luftvolumen.

Wie man sieht, ist die Erklärung der Effekte nicht ganz einfach, aber man muß bedenken, daß die grundlegende Frage damals noch nicht geklärt war: *Was bedeutet eine gemessene Erhöhung des CO_2-Gehaltes?* Damals nahmen wir an, daß durch die Strahlungs- und Feuchteeinflüsse Kohlendioxyd und Wasser Anlagerungen an Kerne oder selbst Kerne bilden, daß dieses nun in der Gasphase fehlende CO_2 durch Diffusion

nachgeliefert und daß die *Summe* aus angelagerter Kernkohlensäure und CO_2-Gas gemessen wird; dadurch sollte bei der Messung die Erhöhung verursacht sein. Diese Ansicht stimmte aber nur zum Teil; denn, wie ich erst später nachweisen konnte, bedeutete bei den meisten der Strahlungsversuche eine Erhöhung des CO_2-Gehaltes eine *Abspaltung der Kernkohlensäure*. Dazu mußte aber die anfänglich bedenkliche Annahme gemacht werden, daß die *Kernkohlensäure*, wenigstens zum Teil, bei der Messung mit 0,01 n Barytlauge *nicht mitgemessen wird*. Durch Tausende von CO_2-Bestimmungen unter verschiedenen Versuchsbedingungen wurde aber immer wieder dieses merkwürdige Verhalten der Kernkohlensäure bestätigt.

Im folgenden führe ich meine Versuche an, deren Ergebnisse endlich eine Klärung der grundlegenden Fragen brachten. Dabei konnten außer der Erfassung der Vorgänge des Kohlensäurephasenwechsels, bei denen die Kernphase nicht mitgemessen wird, die Vorgänge, die diesen Kohlensäureeffekt einleiten, nämlich die *Strahlungsbedingungen*, weitgehendst geklärt werden. Der dabei geführte Nachweis, daß die Lichtempfindlichkeit der Kerne an bestimmte *schmale Spektralbanden* gebunden ist, führt zwanglos zu der Annahme, daß es sich um Gebilde ganz bestimmter Struktur handelt, die diesen Kohlensäureeffekt zeigen und daß somit die Kerne als Ganzheitsgebilde mit wohldefinierten Quantenzuständen anzusprechen sind.

Die Bestrahlung der Luft im Durchsaugkolben nach der von *Wagner* (Abschn. VIII) benutzten Methode, wobei aber verschiedene definierte Farbglasfilter zur Anwendung gelangten, führte bei meinen Versuchen zu keinen eindeutigen Ergebnissen; die Resultate waren unregelmäßig und ließen einen Zusammenhang missen. Nur im Ultrarotbereich konnten bei gleichbleibender Großwetterlage wirksame Gebiete gefunden werden, die reproduzierbare Veränderungen des CO_2-Wertes zu messen erlaubten. Ich nahm an und, wie die späteren Versuche zeigten, zu Recht: 1. daß die mit den Farbgläsern zur Einwirkung gebrachten Bereiche, besonders im sichtbaren Spektralgebiet, *zu breit* waren, um die einzelnen relativ schmalen Absorptionsstellen der verschiedenen Kernarten mit ihren verschiedenen Auswirkungen auf den CO_2-Gehalt getrennt zu erfassen und 2. daß noch ein bisher unbekannter Faktor eine ausschlaggebende Rolle spielen müsse, worauf besonders die sprunghaften, nicht reproduzierbaren, dabei aber bedeutenden Veränderungen der CO_2-Erhöhungen, gemessen nach Strahlungseinflüssen, jedoch bei Verwendung der gleichen Farbfilter, hindeuteten.

Die Versuchsanordnung wurde daher wesentlich geändert: der Kolben mit der auf ihren CO_2-Gehalt zu bestimmenden Luft wurde mit Licht bestrahlt, das *durch ein Prisma zerlegt* und durch eine Stablinse kleiner Brennweite auf den Kolben ausgefächert wurde; dadurch wurden *schmale*

Spektralbereiche zur Einwirkung gebracht, die im Violett zirka 5 mμ und im Rot bis zu 20 mμ breit waren. Weiters änderte ich die Durchsaugmethode dahin, daß *während* der Bestrahlung *nicht* mehr durchgesaugt wurde; der Kolben stand während der Bestrahlung nur mehr durch das enge Ansaugrohr solange mit der Außenluft in Verbindung, bis der Temperaturausgleich erreicht war. Dadurch war ein definiertes Volumen gegeben.

Die Versuche wurden in meinem Labor nach meinen Anordnungen von Dr. *L. Balcarczyk* als Chemiker durchgeführt; Prof. *G. Ortner* war bei der Installierung der Spektralanlage behilflich.

Vorerst wurde aber die Suche nach dem vermuteten unbekannten Faktor aufgenommen und gleich die erste Versuchsserie brachte den Erfolg. Ich ließ den bisherigen Versuchsritus zunächst derart verändern, daß der Kolben nach der Grünbestrahlung (mit *Wagner*-Grünfilter, Durchlässigkeit von blau — orange) um zirka 10 Min. länger der Zimmerbeleuchtung (Weißbestrahlung) ausgesetzt war als bisher; die CO_2-Erhöhungen waren jetzt bedeutend *größer* als nach dem alten Ritus. Dann verlängerten wir die Grünbestrahlungszeit und verkürzten die Weißbestrahlung; schließlich wurde die Grünbestrahlung von *L. Balcarczyk* bis zur Titration ausgedehnt. Hierdurch *sanken* die CO_2-Werte ganz bedeutend, weit unter den Wert des Vergleichskolbens, der nicht bestrahlt wurde.

Zusammenfassend konnten *L. Balcarczyk* und ich im Jänner 1949 erstmalig feststellen, daß die nach Bestrahlung mit einem *Wagner*-Grünfilter bisher gemessenen CO_2-Erhöhungen nur dann auftreten, wenn der Meßkolben, wie bisher — nach der im verdunkelten Labor vorgenommenen Grünbestrahlung —, während der 30-Min.-Schwenkzeit mit der Barytlauge und während der Titration im schwachen künstlichen Weißlicht (Zimmerbeleuchtung) steht. Daß aber einerseits, wenn die *Weiß*bestrahlungszeit *verlängert* wird — z. B. durch Einbeziehung der Zeit für den Temperaturausgleich und für den Barytlaugenzusatz (Vorgänge, die bisher noch unter Grünbestrahlung erfolgten) —, ein *noch höherer* CO_2-Wert gemessen werden kann; daß aber anderseits, wenn die *Grün*bestrahlung im verdunkelten Labor bis zum Schluß der Titration durchgeführt wird (der Farbumschlag des Phenolphthaleins wird bei abgeblendeten Lichtblitzen beobachtet, eine Einführung von *L. Balcarczyk*), eine bedeutende *Verminderung* des CO_2-Gehaltes gemessen werden kann, gegenüber der Luft im Vergleichskolben, der nicht bestrahlt wird. Nach diesen Feststellungen, daß nämlich die Grünbestrahlung allein keine CO_2-Erhöhung zu messen erlaubt (wie bisher angenommen), sondern eine bedeutende Verminderung hervorruft und daß erst die darauffolgende Weißbestrahlung, auch in einer Zeitreaktion, die Erhöhung des gemessenen CO_2 verursacht, mußten *Balcarczyk* und

ich weiter annehmen, daß während der Grünbestrahlung eine solche Kohlendioxydanlagerung erfolgt und daß *die hierbei entstandene CO_2-Kernphase nicht mitgemessen wird;* daß weiter die Weißbestrahlung nicht nur die Abgabe dieser neu entstandenen CO_2-Kernphase an die meßbare Gasphase besorgt, sondern daß auch die schon früher bestandenen CO_2-Anlagerungen, nach der Vorwirkung der Grünbestrahlung, im Weißlicht zerfallen; denn sonst hätten nach dem bisherigen Ritus keine Erhöhungen gegenüber dem Vergleichskolben gemessen werden können.

XI. Überblick über die spektralen Einflüsse.

Ich berichte nun über die Spektralversuche mit den neuen Versuchsanordnungen.

Diese Messungen waren so aufschlußreich, daß sie über das ganze Jahr 1949 fortgesetzt wurden. Im *kurzwelligen* Bereich des sichtbaren Spektrums von Violett bis Orange konnte bei alleiniger Einwirkung der einzelnen schmalen Spektralbanden, also im verdunkelten Labor, primär immer nur eine *positive* Wirkung — hierunter sei die Bildung einer CO_2-Anlagerung verstanden — bei bestimmten Wellenlängen festgestellt werden; wenn nach dieser Primärbestrahlung aber eine *sekundäre Bestrahlung* zur Einwirkung kam, z. B. Tageslicht oder künstliches Weißlicht, so war das Verhalten je nach dem Spektralbereich der Primärbestrahlung *verschieden.* Bei nachträglicher gleicher Sekundärbestrahlung trat entweder ein Zerfall der Anlagerungen ein oder sie blieben erhalten und wurden noch stabilisiert; die einzelnen charakteristischen Absorptionsbanden der Kerne, die durch die Primärbestrahlung festgestellt werden konnten, sind teils sehr schmal, teils breiter; manchmal liegen die Banden, die ein bei der nachträglichen Sekundärbestrahlung verschiedenes Verhalten bedingen, knapp nebeneinander im Spektrum.

Im *längerwelligen* Bereich des Sichtbaren im Rot und im Ultrarot konnten dagegen bestimmte Banden bei der Primärbestrahlung auch eine *negative* Wirkung zeigen, das heißt sie wirken zerstörend auf bestehende Anlagerungen ein. In diesem Bereich gibt es aber auch Banden, die sowohl anlagerungsbildend als auch zerstörend wirken können; dies war von der *Kernlage* abhängig, entsprechend der Großwetterlage und der Beschaffenheit der Kerne (z. B. Alter der Kerne und Vorgeschichte). Auch die Wirkung der Spektralfarben im Bereich von Violett bis Orange war von der Kernlage abhängig, jedoch äußerte sie sich nur in der verschieden starken positiven Wirkung oder im Ausbleiben bestimmter Bandenwirkungen. Diese Ergebnisse leiteten eine Identifizierung der verschiedenen Kernarten in die Wege, über die noch ausführlich berichtet wird, nachdem noch einige methodische Fragen behandelt sein werden.

XII. Fehlerquellen: Wandeffekt, Verunreinigungen.

Um über die Größe der als wahrscheinlich zu vermutenden *Kolbenwand*wirkung Klarheit zu bekommen, wurden einerseits Versuchsanordnungen angewendet, um diesen Effekt direkt zu messen (von *G. Wagner* durchgeführt), anderseits wurde die freie Luft bestrahlt, die dann erst zur CO_2-Bestimmung in einen Kolben eingefüllt wurde. Die Ergebnisse zeigten, daß die Wirkung bei den gebräuchlichen Versuchsmethoden nur in der Größe von 1% liegt und daher zu vernachlässigen ist.

Naheliegende Bedenken, ob die gemessenen Änderungen des CO_2-Gehaltes auch tatsächlich von dem Phasenwechsel der Kohlensäure herrühren, führten zu weiteren Überlegungen. Die durchschnittlichen Erhöhungen oder Verminderungen betrugen bei meinen Spektralversuchen etwa 7%, sie konnten aber bei Wirkstoffzusätzen bis auf 40% ansteigen; sie waren außerdem abhängig von der Intensität des Lichtes, die bei den Spektralversuchen naturgemäß sehr gering war. Daß ein anderer Bestandteil der Luft (Verunreinigungen) die dem Kohlendioxyd zugedachte Rolle des meistens reversiblen Phasenwechsels spielen sollte, ist wohl auszuschließen. Dagegen bestünde immerhin die Möglichkeit, daß die Bestrahlung dank der Mittlerrolle von absorptionsfähigen Molekeln Veränderungen der Hauptbestandteile der Luft hervorruft, die eine reversible Aziditätsverschiebung bewirken; es könnte so etwa die Bildung von Peroxyden (eventuell auch Perkohlensäure oder Kohlenstoffperoxyd) als Anlagerungsverbindungen in Betracht kommen, wobei der Kohlenstoff vermutlich doch wieder durch das CO_2 eingebracht wird. Ich ersuchte Prof. Dr. *W. Machu*, in meinem Labor Versuche nach folgenden zwei Richtungen hin zu machen: 1. Bei dem sogenannten Kohlensäureeffekt (Abschn. IV) durch eine empfindliche qualitative Analyse die Gegenwart von Wasserstoffperoxyd oder im allgemeinen von Perverbindungen nachzuweisen und 2. unter den gegebenen Verhältnissen eine Peroxydbindung zu forcieren, um durch eine Erhöhung des bisherigen Effektes einen indirekten Nachweis zu führen.

Die Versuche in diesen beiden Richtungen verliefen vollkommen negativ, obwohl die von *W. Machu* für den Nachweis der Peroxydverbindungen verwendeten Überprüfungsmethoden eine Empfindlichkeit in der Größenordnung der gemessenen Aziditätsverschiebungen hatten.

Auch von *G. Wagner* später durchgeführte Versuche, die mit einer Titanylsulfatlösung die Anwesenheit von Perkarbonaten nachweisen sollten, verliefen insoweit negativ, daß erst nach 6 Stdn. Durchsaugzeit eine sehr schwach erkennbare stärkere Gelbfärbung auftrat, als im Vergleichsgefäß. (Über meine derzeitigen Ansichten der Kernkohlensäure wird später berichtet, wenn die Auffassung der Kerne als Zentren behandelt wird.)

XIII. Funktion der Wirkstoffe.

Die Spektralversuche erlaubten auch eine Deutung der Vorgänge, die bei der Verwendung von Halogenen als Wirkstoffe auftraten: Jod kann als markantes Beispiel für optisch sensibilisierte Energieübertragung angeführt werden, indem andere Molekeln, die durch eine bestimmte Strahlung nicht direkt angeregt werden können, von angeregten Jodmolekeln, die Absorptionsbanden in diesem Strahlungsgebiet aufweisen, die Strahlungsenergie durch Stoß übernehmen können. Die Kerne mit ihren definierten Absorptionsbanden werden ja deswegen in den *unteren* Schichten der Atmosphäre keine oder nur sehr wenig (auch über die Vermittlung des natürlichen Jodgehaltes der Atmosphäre, der etwa $3{,}5 \cdot 10^{-9}$ Vol.-% beträgt) Strahlungsenergie aufnehmen können, weil durch gleichartige Kerne der darüber gelagerten Schichten das Tageslicht an der Erdoberfläche in diesen Kernbanden mehr oder weniger ausgefiltert ist, so daß die Halogene als Energieüberträger in Funktion treten können. Daß in den unteren Atmosphärenschichten die diesen Kernabsorptionsbanden entsprechende Strahlung aus dem Tageslicht tatsächlich zum größten Teil eliminiert ist, beweisen Spektralversuche, bei welchen der Meßkolben gleichzeitig den schwachen Lichtintensitäten der Spektralfarbe und außerdem noch dem Tageslicht ausgesetzt wurde; die oben angeführten Differenzen im CO_2-Gehalt gegenüber dem Vergleichskolben, der nur dem Tageslicht ausgesetzt war, waren trotz der Schwäche der Spektralbestrahlung noch meßbar.

Die direkte Strahlungsabsorption oder die Übernahme der Strahlungsenergie durch Stoß mittels resonanzfähiger Molekeln seitens der Kerne führt, wie später ausgeführt wird, je nach Art der Kerne eine CO_2-Anlagerung oder eine CO_2-Abspaltung oder auch nur eine Stabilisierung oder eine Zerfallsbereitschaft der Kerne hervor. Wie weit und ob, wie die Halogene, andere Bestandteile der Luft, z. B. das zu 0,93% darin enthaltene Argon, einwirken, konnte durch Versuche noch nicht überprüft werden.

XIV. Bioklimatische Folgerungen.

An dieser Stelle soll nur kurz auf die wichtige Tatsache verwiesen werden, daß alle Lebewesen und die sie umgebende Luft im *Tiefland* rm von der Kernlage abhängigen *Schatten* von *bestimmten Spektralgebieten* stehen.

Die Feststellung, daß in der Atmosphäre, abhängig von der jeweiligen Luftmasse, die Kohlensäureanlagerungen an die Kerne verschieden beständig sind und daß diese Kerne, wie später ausgeführt wird, als Zentren mit verschiedenen Aktivatoren anzusehen sind, gewährt neue bioklimatologische Einblicke, die auch zu medizinischen Untersuchungen überleiten. Die Wetterabhängigkeit von Lebewesen und die Erschei-

nungen, die im Zusammenhang mit der Großwetterlage oder mit der Veränderung der Luftmassen an Lebewesen auftreten, finden hiernach mindestens zum Teil ihre Erklärung dadurch, daß die eingeatmete Luft eine jeweils verschiedene Phasenverteilung des Kohlendioxyds aufweist, daß die jeweilige Kernphase eine verschiedene Beständigkeit und Form zeigt und daß die schon aufgenommenen Kohlensäureanlagerungen durch den Wechsel der Luftmassen oder — schon vor einem Luftmassenwechsel — durch die optische Beeinflussung der Kernlage durch diese nachträglichen Aufnahmen plötzliche Veränderungen erfahren können; außerdem werden die Zentren als solche mit ihren verschiedenen Aktivatoren je nach Bau und Anregung einen direkten Einfluß ausüben. Über den markanten Unterschied zwischen Zimmerluft in einem abgeschlossenen Raum und Freiluft (Frischluft) wird an einer späteren Stelle näher eingegangen.

Für diese Fragen sowie für die ganze experimentelle Methodik (siehe unten) wäre eine laufende Kontrolle des *Tageslichtspektrums* in Abhängigkeit von der Wetterlage (Luftmasse) äußerst wünschenswert, wozu leider bisher die Mittel fehlten.

XV. Methodik der Spektralversuche.

Nachdem die Tatsache der spektralen Beeinflussung der Kerne einmal feststand, war zu überlegen, unter welchen Strahlungsverhältnissen der Vergleichskolben und unter welchen Vorbedingungen der Meßkolben zu halten sei, um möglichst eindeutige Beziehungen herzustellen. Denn Tageslicht gibt, auch bei gleichbleibender Kernlage, abhängig von der Tageszeit und Feuchte, verschiedene Verteilungen des CO_2 auf die Kern- und Gasphase; Weißlicht zerstört bestimmte, bestehende Anlagerungen, bewirkt aber gleichzeitig an anderen Kernen Anlagerungen; und schließlich zeigt die Mehrheit der Kerne, ins Dunkle gebracht, ein unerwartetes Eigenleben, das wohl zeitlich begrenzt ist, das aber zunächst bis zu 15 Min. Dunkelstehzeit eine durchschnittliche CO_2-Anlagerung von 3% hervorruft, dann aber ab zirka 30 Min. einen schon merklichen Zerfall nachzuweisen erlaubt, der dann, auch wieder je nach Kernlage, verschieden weit fortschreiten kann.

Um all die vielen, schon gegebenen Parameter einzuschränken, wäre es vorteilhaft, die bestehenden Anlagerungen vor den Spektralmessungen zu zerstören. Dies könnte (vgl. XI) an sich durch die Einwirkung bestimmter Rot- und Ultrarotbereiche erreicht werden; nur erlauben die derzeit angewandten Filter noch keine quantitativen Angaben (ein Monochromator stand für diese Gebiete nicht zur Verfügung) und außerdem sind die Versuche zur Kernlagebestimmung, die Aufschluß über die Zerstörungsgebiete im Rot und Ultrarot geben müßten, so zeitraubend,

daß praktisch diese Methode nicht in Betracht kommt. Auch für diese Zwecke würde die spektroskopische Bestimmung des CO_2, die eine eindeutige Feststellung der CO_2-Verteilung auf Kern- und Gasphase gestattet, das Arbeiten bedeutend erleichtern; eine diesbezügliche apparative Anordnung wurde in einem anderen Bericht eingehend beschrieben.

Trotz all dieser Schwierigkeiten eröffneten aber die nach verschiedenen Methoden durchgeführten Spektralversuche durch die in ihnen immer wieder bestätigten wirksamen Spektren neue Einblicke und ermöglichten eine *Charakterisierung der Kerne*. Dies war folgenden Umständen zu verdanken: 1. Die einzelnen Kernarten weisen *wohl definierte Banden* auf. 2. Diese Banden wirken in *drei*, durch ihr verschiedenes Verhalten gekennzeichneten *Spektralgebieten*, von UV bis zirka 680 mμ, von 680 bis etwa 2000 mμ und über 2 μ, die im weiteren als *Kurz-*, *Lang-* und *Temperatur*bereich bezeichnet werden. 3. Das Verhalten bei Einwirkung von *künstlichem* Weißlicht gegenüber der Einwirkung von Tageslicht, beide als Sekundärbestrahlung, erlaubt eine Trennung zweier Kerngruppen (man kann daraus auch den bedeutenden Einfluß der Intensitäten der verschiedenen Banden erkennen). 4. Die Bildung und auch der Zerfall der Anlagerungen durch Strahlungseinflüsse benötigt *längere Zeit*, so daß in den meisten Fällen eine Verflachung der Resultate während der Titration nicht merklich in Erscheinung tritt und 5. die titrimetrische Bestimmungsmethode des CO_2 erlaubt eine hinreichende *Genauigkeit*.

Bei den Spektralversuchen wurden drei verschiedene Methoden der Bestrahlung angewendet:

1. Der Vergleichskolben steht im Dunkeln, während der Versuchskolben nur der jeweiligen Spektralfarbe durch 20 Min. ausgesetzt ist; dann werden beide Kolben während des zirka 25 Min. dauernden Schüttelns mit der Barytlauge und während der Titration mit einer 500-W-Lampe auf zirka 1,5 m Entfernung bestrahlt.

2. Bei der zweiten Methode wird der mit der jeweiligen Spektralfarbe bestrahlte Kolben mit dem Dunkelkolben verglichen, wobei beide Kolben weiter bis einschließlich der Titration *unter ihren bisherigen Einflüssen* stehen, das heißt der *Versuchs*kolben steht nur im jeweiligen *Spektral*licht und der *Vergleichs*kolben weiter im *Dunkeln* bis zum Schluß der Titration, mit Ausnahme der kurzen Zeit, die für die Zugabe der letzten Tropfen Oxalsäure benötigt wird, die in schwachem abgeblendetem Licht erfolgt, um den Farbumschlag des Phenolphthaleins feststellen zu können.

3. Beide Kolben stehen im gleichen Tageslicht, nur der Versuchskolben steht außerdem gleichzeitig im Genusse der Spektralfarbe; die letztere Methode wurde bevorzugt.

XVI. Ergebnisse der Spektralversuche.

(Unterscheidung der Kernarten; Zuordnung zu Luftmassen.)

Die oftmaligen Durchgänge mittels des Monochromators durch das Spektrum, von Violett bis Rot und umgekehrt, ergaben nach der *ersten Methode* immer die gleichen wirksamen Banden im *Kurzbereich*. Doch schien es sich um zwei Kerngruppen zu handeln, die sich bei nachträglicher künstlicher Weißbestrahlung verschieden verhielten: die eine Kerngruppe gab ihr CO_2 wieder in die Gasphase ab und darüber hinaus wurde die schon früher vorhandene Kernkohlensäure meßbar; die andere Gruppe konnte ihre Kernkohlensäure halten. Die Wirkung der Bestrahlung im *Langbereich* von zirka 680 bis zirka 2000 mμ war schwieriger zu beurteilen; es traten ebenfalls markante Bereiche auf, deren Wirkung bezüglich der CO_2-Messung aber ihr Vorzeichen wechseln konnte, außerdem erwiesen sich in den meisten Fällen die angewendeten Bereiche als zu breit und die Beurteilung dadurch erschwert.

Bei der *zweiten Methode* kommen die Kohlensäureanlagerungen an beide Kerngruppen verstärkt zum Ausdruck; bei beiden Methoden wurde durch die schon erwähnte Dunkelreaktion im Vergleichskolben der Vergleichswert um einige Prozent verschoben, so daß durch den schon eintretenden Zerfall im Vergleichskolben die Zerfallswerte im Versuchskolben zu klein und die Anlagerungswerte zu groß erschienen.

Die *dritte Methode* hat sich am besten bewährt. Wohl kann nur die *eine*, durch die angewandte Lichtsorte charakterisierte Kerngruppe durch ihre Anlagerungen erfaßt werden, Anlagerungen, die durch die Einwirkung der Spektralfarbe und durch das gleichzeitig einwirkende Tageslicht erhalten oder sogar stabilisiert werden; denn die andere Kerngruppe gibt im gleichzeitigen Tageslicht ihre Kernkohlensäure wieder in die Gasphase ab oder es kommt gar nicht zur Anlagerung. Nur selten tritt der Zerfall über die Anfangsverteilung hinaus auf, so daß diese zweite Kerngruppe nur manchmal durch etwas höhere CO_2-Werte angedeutet wird. (Werden aber an Stelle der einzelnen spektralen Banden mehrere Banden dieser 2. Kerngruppe, z. B. durch Filter zur Einwirkung gebracht, so tritt durch den Zerfall der schon früher bestandenen Anlagerungen im gleichzeitigen Tageslicht ein bedeutendes Ansteigen der CO_2-Werte gegenüber den Werten im Vergleichskolben ein.) Die beiliegende *Abbildung*, die nach einer 14tägigen Versuchsserie im Juli 1949 gezeichnet wurde, soll einen Ausschnitt aus den Ergebnissen nach dieser 3. Methode veranschaulichen.

Die Anordnung bei diesen Versuchen war folgende: Beide Kolben stehen zirka 75 cm vom Fenster entfernt und sind dem diffusen Tageslicht ausgesetzt; sie sind übereinander angeordnet und nur der obere Kolben wird auch noch mit der jeweiligen Spektralfarbe bestrahlt.

Abb. 1. Darstellung der für CO_2-Anlagerungen charakteristischen Spektralgebiete.

Beide Kolben werden nur im Tageslicht titriert. In der graphischen Darstellung dieser über 50 CO_2-Doppelbestimmungen ist auf der Abszisse die Wellenlänge in mμ eingetragen und auf der Ordinate die Abweichung des CO_2-Gehaltes gegenüber dem Vergleichskolben in Prozent; die Pluswerte zeigen die Anlagerungsbildung an (die durch eine Verminderung des CO_2-Gehaltes bestimmt werden), die Minuswerte zeigen den Zerfall an (der durch eine Vermehrung des CO_2-Gehaltes gemessen wird). Die Länge der Striche bedeutet die Breite der verwendeten Spektralgebiete. Die Häufung der Resultate zwischen 468 bis 474 mμ und zwischen 570 bis 610 mμ hat ihre Ursache darin, daß täglich vorerst eine Messung in einem dieser Gebiete (je nach Großwetterlage) erfolgte, um mittels dieser charakteristischen Gebiete festzustellen, welche von den zwei Hauptkernarten dieser Kerngruppe vorhanden sei. Die im kürzeren Wellenbereich auftretenden drei geringen Minuswerte deuten die durch diese Methode nur schwer erfaßbare zweite Kerngruppe an, die im gleichzeitigen Tageslicht manchmal schwach über die Anfangsverteilung hinaus zerfällt. Ab etwa 680 mμ werden, wie schon erwähnt, in gleichen Bereichen, je nach Kernlage, Wirkungen mit verschiedenen Vorzeichen sichtbar. In dieser Kopie der Abbildung von 1949 sind zwei Banden der ersten Kerngruppe, die nach dieser Methode aber zum Ausdruck kommen, nicht eingetragen, und zwar liegt die eine Bande zwischen 402 bis 410 mμ und die zweite zwischen 436 bis 438 mμ, Banden, deren Wirkung aber meistens hinter der von 468 bis 474 mμ zurückbleibt. In der Figur scheinen sich deutliche Banden zunächst nur bei den kürzeren Wellen abzuheben; es ist aber zu bemerken, daß in der Regel nicht alle Banden gleichzeitig auftreten, sondern jeweils bei einer bestimmten Wetterlage nur bestimmte Bandengruppen, die ebenso bestimmten Kernarten zugehören, z. B. die Bandengruppe, welche mit dem Swan-Spektrum in Beziehung gesetzt werden kann oder die, welche den Hauptabsorptionsbanden des Ozons entspricht. Näheres darüber im folgenden und im theoretischen Abschnitt.

Durch die Ergebnisse der Spektralversuche kann aber neben der Identifizierung der Kerne durch ihre Absorptionsbanden und ihr verschiedenes Verhalten auch zwischen denjenigen Kernarten unterschieden werden, die der jeweiligen *Luftmasse* zugehören; die ersten Unterscheidungen konnten, wie schon erwähnt, von *G. Stetter* durch seine Wirkstoffversuche erzielt werden. Im folgenden werden nur die Kernarten der besser untersuchten 1. Kerngruppe ausführlicher besprochen.

Die Unterteilung der *ersten* Kerngruppe, also der, welche bei den Spektralversuchen im *gleichzeitigen Tageslicht ihre Kohlensäure halten kann*, wird nach der Lage der Banden vorgenommen und ergibt folgenden Zusammenhang mit der Großwetterlage: Bei *West*wetter herrschen sogenannte *Blau-* und *Grün*kerne vor und auch sogenannte Violettkerne

können festgestellt werden; bei oder vor Eintreffen von *Arktis*luftmassen können *allein* sogenannte *Gelbkerne* nachgewiesen werden; bei *Azoren-hoch*vorstößen treten sogenannte *Rotkerne* auf und bei Luftmassen-einbrüchen aus dem *Osten* können oft *gar keine* Kerne nachgewiesen werden, die den Kohlensäureeffekt zeigen.

Begründet wird diese Unterteilung wie folgt: Bei dem hier in Mitteleuropa vorherrschenden *Westwetter* tritt eine charakteristische Kernart mit 5 Absorptionsbanden auf, wobei die maximale Wirkung durch die Bestrahlung mit der *Blau*bande von 468 bis 474 mμ und oftmals auch durch die *Grün*bande von 508 bis 516 mμ erreicht wird; die anderen drei Banden, zwei davon bedeutend breitere, zeigen nur geringere Wirkung. Außerdem tritt eine Wirkung mit einer Violettbande von 402 bis 410 mμ auf. Dementsprechend wurden diese Kerne als Blau- oder Grünkerne oder als Violettkerne bezeichnet. Langbereichsbestrahlung auf Blau- und Grünkerne erzielt meistens eine Stabilisierung der Anlagerungen; es gibt aber auch Gebiete, wie z. B. von 700 bis 725 mμ, die meistens eine Zerstörung nachzuweisen erlauben.

An der *Rückseite eines Tiefs* tritt, wie schon *G. Stetter* nachweisen konnte, bis zu 24 Stdn., bevor die Polarluftmasseneinbrüche festgestellt werden können, eine besondere Kernart auf, und zwar wie die Spektralversuche zeigten, vorherrschend nur *eine* Kernart, die durch zwei Banden im *Gelb* zur Kohlensäureanlagerung gezwungen werden kann. Soweit die angewendete Methode mit ihren in diesen Bereichen schon breiteren Banden eine Beurteilung erlaubt, stimmen diese zwei wirksamen Banden mit den Hauptabsorptionsbanden des Ozons bei 577 und 609,5 mμ überein. Auch die Korrelation mit den bisherigen Ozonmessungen deutet darauf hin. Das Auftreten der Gelbkerne ist immer mit einer *starken* Vermehrung des CO_2 in der Gasphase verbunden, wie auch schon *G. Stetter* nachwies. Nach meiner Ansicht erfolgt die plötzliche, bedeutende Steigerung des CO_2-Gehaltes der Atmosphäre nicht nur durch Zerstörung der vorher bestandenen Anlagerungen, weil auch diese Kerne anlagern, sondern auch durch erhöhte Oxydation von organischem Material. Bei der gleichen Großwetterlage, bei der die Gelbkerne auftreten, wird von den Ozonforschern ein Ansteigen des Ozongehaltes und von *Curry* das Aran gemessen. Zur Stütze der Theorie von *G. Stetter*, daß die Bildung von Ozon an Kernen auch in bodennahen Schichten erfolgt, und nicht, wie bisher angenommen wird, ein Ozonanstieg durch absteigende Luftmassen, die Ozon mitführen, verursacht wird, kann *H. Cauer*[8] angeführt werden. Er stellt fest, daß in absteigender Luft niemals eindeutig ein Ozonanstieg beobachtet wurde und daß die von

[8] *H. Cauer*, Chemie der Atmosphäre, S. 289 in Bd. XIX der Fiatberichte Naturforschung und Medizin in Deutschland).

ihm zur Aufklärung der Unstimmigkeiten über das Auftreten von Ozon in bodennahen Schichten angesetzte Doktorarbeit von *Fr. Renger*, Breslau 1943, zu den gleichen Ergebnissen kommt.

Beide Arten von Kernen, Blau- und Gelbkerne, werden bei *älteren* Hochdrucklagen *gleichzeitig* anzutreffen sein, bis die Blaukerne wieder vorherrschen und die Gelbkerne verschwinden, vorausgesetzt, daß nicht ein neues Hoch sich anschließt.

Bei Vorstößen von Azorenhochs, die nicht vollkommen durchkommen, können weitere Kernarten bestimmt werden; diese Kerne zeichnen sich durch eine starke positive Beeinflussung im Rotgebiet aus, die bei Alterung der Kerne durch negativ wirkende Absorptionsstellen auch im Rot abgeschwächt wird oder sogar ihr Vorzeichen wechselt; diese Rotkerne überdecken mehr oder weniger die Blaukernwirkung, wobei letztere aber nie ganz verschwindet. Diese Großwetterlage bringt die schwierigste Beurteilung der Kernlage mit sich durch die Unregelmäßigkeiten der Kohlensäureverteilung, die sich sprunghaft hin und her ändern kann; wenn ein Ausläufer eines Azorenhochs den Meßort erreicht, können sogar Gelbkerne dazukommen.

Brechen Luftmassen aus dem Osten ein, so können für den Zeitraum von längstens einigen Stunden nach diesen Einbrüchen keine kohlensäureaktiven Kerne festgestellt werden.

Über den Zusammenhang der zweiten Kerngruppe, das ist die, welche bei den Spektralversuchen im gleichzeitigen *Tageslicht* ihre Kernkohlensäure *nicht* halten kann, mit der Großwetterlage können bisher keine eindeutigen Angaben gemacht werden.

Wie bereits kurz angeführt, konnten nach ihrem verschiedenen Verhalten drei Spektralbereiche unterschieden werden, die ich als Kurz-, Lang- und Temperaturbereich bezeichnete. Die Anreicherung der Kohlensäure an Kerne unter der Einwirkung sowohl des Kurzbereiches (von Violett bis zirka 680 mμ) als auch des Langbereiches (von 680 bis 2000 mμ) wird hier als *Anlagerung* bezeichnet, während für die Anreicherung im Temperaturbereich (oberhalb 2 μ) die Bezeichnung *Speicherung* gewählt wurde.

G. Stetter deutet die Unterteilung in diese drei Bereiche dadurch, daß er sie atomaren (Elektronen-), innermolekularen und zwischenmolekularen Termen zuordnet.

Diese Unterteilung der Kerne auf Grund der Strahlungseinflüsse in den drei Spektralbereichen zeigt sich auch bei den *Wirkstoff*einflüssen. Abgesehen von der Wirkung der Halogene im Kurzbereich, werden im allgemeinen z. B. ungesättigte Kohlenwasserstoffe den Kohlensäureeffekt an solchen Kernen erhöhen, die durch *Kurz-* und *Lang*bereichsbestrahlung beeinflußbar sind. Ammoniak oder Ammoniakverbindungen, wie z. B. Ammoniumkarbonat, wirken auf Kerne oder bilden Kerne,

die im *Temperatur*bereichseinfluß liegen. Die Steigerung des Kohlensäureeffektes, der ein gewisses Ausmaß nicht übersteigen kann, ist aber besonders bei den Wirkstoffen Halogene und ungesättigte Kohlenwasserstoffe von der gegebenen Kernlage abhängig.

XVII. Der Temperaturbereich.

Hier soll noch über die gewonnenen Erfahrungen bezüglich der Strahlungseinwirkung des *Temperatur*bereiches — von etwa $2\,\mu$ bis in den Bereich der Mikrowellen — berichtet werden.

Eine *Abkühlung* der Luft, auf welchem Wege immer, erzwingt bei Anwesenheit bestimmter Kerne eine *Beschleunigung* oder *Erhöhung* der Kohlensäurespeicherung. Es können schon geringe Temperaturabnahmen, oft schon um wenige Zehntelgrade, genügen (wie sie durch adiabatische Expansion, durch Abstrahlung, durch molekularen Temperaturausgleich, durch Mischung verschiedener Luftmassen, durch Verdampfung usw. auftreten), um eine Kohlensäurespeicherung zu erzwingen.

Auch kann durch Erwärmung die gegenteilige Wirkung erzielt werden, das heißt, bestehende Speicherungen können zerfallen oder abnehmen.

Es ist klar, daß solche Temperaturänderungen, sofern sie durch Zu- oder Abstrahlung an den Kernen erfolgen, hier in das langwellige Ultrarot fallen müssen, das hier als Temperaturbereich bezeichnet wurde.

Eine Speicherung wird in der Regel dann erfolgen, wenn die Abstrahlung von den Kernen überwiegt; die Bildungswärme dieser Speicherung muß rasch abgeführt werden können. Anderseits wird es aber auch im Temperaturbereich positive Banden geben, etwa die Resonanzbanden der Kohlensäure und des Wassers, welche die Speicherung begünstigen.

Diese Speicherungen unterscheiden sich von den Anlagerungen, die durch die Bestrahlung mit den im Kurz- und Langbereich liegenden Banden eintreten, durch die anderen Eigenschaften der kohlensäurebeladenen Kerne. Besonders soll auf die *größere Zerfallsbereitschaft* der *Speicherung* hingewiesen werden, so daß Temperaturspeicherungen bei der üblichen Kohlensäuremeßmethode zum Unterschied von den oben angeführten Anlagerungen in der Barytlauge zerfallen.

Diese Kohlensäurespeicherungen spielen in der Atmosphäre eine wichtige Rolle. Ohne Zusätze irgendwelcher Art können je nach der Kernlage durch bloße Temperaturherabsetzung von 2 bis 3° Kohlensäuresteigerungen (in der Kernphase) *bis zu 30%* erzielt werden. Diese Kohlensäuresteigerungen können auch dadurch entstehen, daß gleichzeitig mit der Temperaturwirkung Kurz- und Langbereichseinflüsse wirksam werden und zu Anlagerungen führen, die aber in dieser Kombination gegen Barytlauge nicht beständig sein müssen.

Als Speicherungen werden also alle Anreicherungen von Kohlensäure an Kerne bezeichnet, die gegenüber einer 0,01 n Barytlauge zerfallen und daher meßbar sind (darunter fallen auch vermutete Zusammenlagerungen der verschiedenen Kernformen, ebenso auch die allfällige Auflockerung von Anlagerungen durch Ionenaufladung).

Der Unterschied zwischen den Anlagerungen, hervorgerufen durch die Einwirkung des Kurz- und Langbereiches, und den Speicherungen im Temperaturbereich kommt auch bei Veränderungen der Kondensationsbedingungen zum Ausdruck.

Wächst ein angereicherter Kern bei höherer Wassersättigung der Atmosphäre weiter (etwa beim Entstehen eines makroskopischen Tropfens), so tritt die *locker* gebundene Kohlensäure aus der Speicherung *wieder aus*, und zwar bis auf den Gehalt, den Wasser bei der betreffenden Temperatur eben zu lösen imstande ist, nicht aber derjenige Anteil, der durch Anlagerungen *fester* gebunden ist. Regentropfen enthalten keine besonders große Menge von meßbarer Kohlensäure; allenfalls in der Kernphase gebundene Kohlensäure kann nach dem Niederschlag mit der Zeit aus dem Boden an die Atmosphäre abgegeben werden.

Allgemein konnte festgestellt werden, daß der *Kohlensäureeffekt* (IV) bei einer relativen Feuchtigkeit von annähernd 50% bis gegen 100% eintritt; daß aber bei Übersättigung die Speicherungen rascher zerfallen, die Anlagerungen langsamer, wobei sie die Kernkohlensäure wieder in die Gasphase abgeben. Nach Überlegungen von *G. Stetter*, über die er in einer anderen Mitteilung berichtet, liegt der Durchmesser der Kohlensäurekerne zwischen 10^{-5} und 10^{-7} cm.

XVIII. Versuch einer Theorie.

Die merkwürdigen Tatsachen: 1. daß durch Strahlungsabsorption der Kerne oder durch Energieübertragung mittels Stoß durch angeregte resonanzfähige Molekeln an die Kerne eine Kohlensäureanlagerung erfolgt, und zwar in der Form, daß an *einem* Kern eine *Vielzahl* von Kohlensäuremolekeln angelagert werden kann; 2. daß die Langbereichswirkung in verschiedenen Beziehungen zur Wirkung des Kurzbereiches steht und besonders 3. daß die Kerne, wenn sie vom Tageslicht ins Dunkle gebracht, während bestimmter Zeiten Anlagerungen bilden und damit einen im Licht erworbenen Anregungszustand dieser Kerne wahrscheinlich machen, führten mich zu der Annahme, daß diese Kerne als *Zentren*, ähnlich den Leuchtzentren anzusehen sind; diese Zentren werden aber zum Unterschied von den Leuchtzentren die absorbierte Strahlungsenergie nicht wieder emittieren, sondern können sie an ein benachbartes Molekül übertragen.

Diese Auffassung sollte sich sehr bewähren, sie konnte mit all den gesammelten Erfahrungen in Einklang gebracht werden und viele Vorgänge konnten erst dadurch erklärt werden.

Die Aufnahme der Strahlungsenergie erfolgt hier über sogenannte *Aktivatoren*, die in einer Art gestörter Gitterstruktur der Kerne eingebaut sind (das Wort „Gitter" wird hier nicht in der exakten Bedeutung eines unendlich ausgedehnten Systems gebraucht). Das angeregte Elektron wird in das Leitfähigkeitsband angehoben; nun erfolgt aber die Rückkehr des Elektrons bei diesen Atmosphärenzentren *nicht* durch *Emissions*erscheinungen — wie z. B. bei den normalen Fluoreszenzzentren nach Bruchteilen von Sekunden oder bei den Phosphoreszenzzentren nach längerer Verweilzeit des Elektrons im höheren Energieniveau —, sondern in dem gegen hinzukommende Fremdmoleküle anfälligen Atmosphärenzentrum wird die Lücke im besetzten Band sofort auch durch nicht angeregte Aktivatoren ausgefüllt, so daß das angeregte Elektron seine Energie durch einen strahlungslosen Übergang an adsorbierte Molekeln übertragen kann.

Zur weiteren Erklärung der Vorgänge muß noch eine Annahme gemacht werden: Die Energiefortleitung durch diese Atmosphärenzentren oder Kernzentren oder kurz „Zentren" genannt, führt eine katalytische *Sauerstoffanregung* herbei. Jedesmal wenn ein absorbiertes Lichtquant über diese strahlungslosen Übergänge ein Sauerstoffmolekül in einen Anregungszustand versetzt, das dann mit CO_2 und H_2O in Reaktion tritt, kommt es zu einer bestimmten Kohlensäureanlagerung, die vorläufig als Anlagerung I bezeichnet werden soll.

Diese Annahme findet eine Stütze in der Arbeit von *R. Tomaschek* „Über den Phosphoreszenzvorgang"[9]. *Tomaschek* machte die Beobachtung, daß die *Oxydation von Aminosäuren* durch z. B. einen Zn-S-Cu-Phosphor katalytisch *beschleunigt* wird, aber nur dann, wenn der Phosphor gut leuchtfähig ist. *Tomaschek* deutet diesen Vorgang, nachdem die Versuche bei Licht vorgenommen wurden, damit: „daß ein Teil der Anregungsenergie der Zentrenmoleküle nicht an den Leuchtkomplex, sondern an den absorbierten organischen Stoff, oder vielleicht an den Sauerstoff?, übertragen wird, wodurch der Oxydationsprozeß beschleunigt wird. ... Überhaupt liegen verschiedene Andeutungen dafür vor, daß der Prozeß der Katalyse im Prinzip auf ähnlichen Vorgängen beruht, wie sie im vorliegenden festgestellt wurden und die Übertragung von Leuchtenergie durch feste Phosphore als Katalysatoren auf chemische Reaktionen dürfte noch aussichtsreiche Resultate liefern."

Ähnlich dürften die Verhältnisse bei den Vorgängen an den Zentren in der Atmosphäre liegen. Ich halte diese Energiefortleitung für einen

[9] Sitz.-Ber. Ges. zur Bef. d. Naturw. Marburg **63**, 119 (1928).

sehr wichtigen Vorgang, der vermutlich die langgesuchte Reaktion zur Bildung der Vorstufe bei der Umwandlung der anorganischen Kohlensäure in organische Verbindungen einleitet. Analoge Energieübertragungen, die hier für Zentren von festen Körpern angenommen werden, können voraussichtlich auch bei Fluoreszenzzentren, wie sie im Chlorophyll vorliegen, die Vorstufenbildung einleiten.

Die Wahrscheinlichkeit, daß unangeregte O_2-, CO_2-, H_2O-Moleküle mit der notwendigen überdurchschnittlichen Geschwindigkeit mit ihren empfindlichen Bezirken zusammenstoßen, um eine Übergangsverbindung zu bilden, ist sehr gering; die hierzu nötige Energie muß schon aufgespeichert vorhanden sein und dies trifft bei den Zentren zu, selbst wenn es sich, wie bei den Fluoreszenzzentren, nur um Bruchteile von Sekunden handelt, während welcher Zeit die Elektronen im höheren Energieniveau verweilen.

Je stärker bei diesen Zentren die *Kopplung* zwischen *Gitter-* und *Elektronentermen* ist, desto häufiger wird die optische Energie an das Gitter abgegeben; dadurch kann aber durch Spektralgebiete des Kurzbereiches die Anlagerungsform II gebildet oder es können bestehende Anlagerungen zerstört werden. (Die zerstörende Wirkung des Kurzbereiches konnte bisher nur im Winterhalbjahr oder bei gleichzeitiger Einwirkung mehrerer Banden festgestellt werden.)

Zur direkten Bildung der Anlagerungsform II durch Einwirkung der Strahlung im Langbereich kann es so kommen: Infolge von Gitterstörstellen oder durch Fehlordnungsstellen im Gitterbau können Elektronenbewegungen durch Langbereichsbestrahlung ausgelöst werden, die ohne Zentren oder ohne Abhängigkeit von eventuell vorhandenen Zentren die aufgenommene optische Energie unter Anregung von Gitterschwingungen ans Gitter abgeben; wenn passende Banden von Gitterschwingungen entstehen (z. B. die Resonanzbanden von CO_2 und H_2O), so können diese Schwingungs- oder Schallquanten die Bildung der Anlagerungsform II herbeiführen. Diese, durch katalytische Wirkung der Gitter im Langbereich gebildete Anlagerungsform II könnte etwa durch Polymerisation der angeregten CO_2- und H_2O-Moleküle entstehen. Die an das Gitter übertragene Energie kann naturgemäß auch Zerstörungen bestehender Anlagerungen hervorrufen.

Kombinierte Bildung beider Anlagerungsformen durch gleichzeitige oder hintereinander erfolgte Kurz- und Langbereichsbestrahlung kann die „*stabilisierte Anlagerungsform*" ergeben.

Besonders die Bildung von Anlagerungen durch Überstellen einer frischen Luftprobe vom Tageslicht ins Dunkle läßt vermuten, daß nicht nur Fluoreszenzzentren, sondern auch Phosphoreszenzzentren, soweit es sich um den Erregungs- und Erregungsspeicherungskomplex handelt,

bei den Atmosphärenzentren zur Ausbildung gelangen; im Anschluß daran soll hier nur die Wirkung der *Ausleuchtung* und *Ausheizung* hervorgehoben werden. Die Ausleuchtung kann über den Einfluß des Langbereiches und die Ausheizung über den des Temperaturbereiches die Anlagerungsform I bilden oder eine Zerstörung hervorrufen.

Es ist selbstverständlich, daß ich bemüht war, aus den gefundenen spektralen Erregungsverteilungen die Aktivatoren der einzelnen Kernarten zu identifizieren, und es war auch selbstverständlich, daß die verhältnismäßig breiten Banden, die bei meinem Einprismen-Monochromator zur Einwirkung kamen, keine exakten Schlüsse zuließen. Trotzdem sollen die Überlegungen, die im Anschluß an die oft wiederholten Überprüfungen der empfindlichen Spektralgebiete erfolgten, angeführt werden: Die Erregungsverteilung der *Gelbkerne* zeigte eine auffällige Übereinstimmung mit den Hauptabsorptionsbanden des *Ozons*, so daß auf ein angelagertes Ozon geschlossen werden kann. Die Erregungsverteilung der anderen Kernarten konnte die längste Zeit mit keinen bekannten Absorptionsbanden in Einklang gebracht werden. Im November 1949 sah ich aber zu meiner Überraschung in der Reduktionsflamme eines Bunsenbrenners bei einer spektroskopischen Überprüfung an den Stellen des Spektrums, die sich mir durch Versuche von fast einem Jahr als Absorptionsbanden der ersten Kerngruppe eingeprägt hatten, hell leuchtende Emissionsbanden; die markanten zwei schmalen Absorptionsbanden im Blau und eine im Grün, die zwei breiteren Banden im Grüngelb und Gelb, sie waren als Flammenerregungsbanden im Leuchtgas sichtbar. Diese Emissionsbanden gehören dem C_2-Molekül im bekannten *Swan*-Spektrum an und werden durch Kohlenwasserstoffe im Leuchtgas in der Reduktionsflamme hervorgerufen. Es besteht für mich kein Zweifel, daß die Aktivatoren der ersten Kerngruppe Kohlenstoffatome sind, die bei den Blau- und Grünkernen (*Swan*-Spektrum) im Kohlenstoffmolekülverband und bei den Violettkernen im CH-Verband auftreten. Die weitere Annahme aber, daß CN die Rolle des Aktivators in der zweiten Kerngruppe spielt, muß noch überprüft werden; da die schmalen Banden des Cyanspektrums und die nicht so leicht wie beim *Swan*-Spektrum überblickbare Anordnung der Banden eine genaue Bestimmung nach meiner Versuchsanordnung vollkommen ausschließen. Als verantwortlich für die Rotkerne wird die rote Sauerstoffbande (vielleicht auch die des Wasserstoffs) vermutet.

In der folgenden Tabelle sind die bisher gefundenen Absorptionsstellen in Anlehnung an die oben vermerkten Molekülspektren angeführt. Diese Spektralgebiete wurden auch in die Abb. 1 eingetragen, wobei die starken Striche oberhalb der Figur dem *Swan*-Spektrum und die starken Striche unterhalb der Figur dem CN-Spektrum und die senkrechten Striche den Hauptabsorptionsbanden des *Ozons* zugehören; die

graphische Darstellung wurde seinerzeit, bevor diese Überlegungen stattfanden, vorgenommen.

1. Spektralgebiete in mμ, die Anlagerungen hervorrufen, welche bei nachträglicher Weißbestrahlung durch *künstliches* Licht *zerfallen*, aber bei gleichzeitiger Einwirkung von *Tageslicht gebildet* werden und *bestehen* bleiben. Die fett gedruckten Spektralgebiete sind am wirksamsten. Die erste Kerngruppe:

		402—410		
		C—H		
V.	IV.	III.	II.	I.
436—438	468—474	508—516	542—563	595—619

entsprechend dem *Swan*-Spektrum des C-C-Moleküls

577 609,5

entsprechend den Hauptabsorptionsbanden des O_3

2. Spektralgebiete in mμ, die Anlagerungen hervorrufen, die bei nachträglicher Weißbestrahlung durch *künstliches* Licht *bestehen bleiben*, aber bei gleichzeitiger Einwirkung von *Tageslicht zerfallen* oder erst gar *nicht gebildet* werden. Die zweite Kerngruppe:

415—422 450—461 493—495 524—526 560—562 573—575 619 633—636

entsprechend dem CN-Spektrum.

Es sollen nun die Möglichkeiten der einzelnen Kernartenbildungen beschrieben werden.

Bei der *Gelbkernbildung* nimmt, wie schon erwähnt, *G. Stetter* an, daß durch Vorauseilen von Luftmassen in höheren Luftschichten die optischen Eigenschaften in den bodennahen Schichten verändert werden und daß dadurch diese charakteristische Kernbildung vor dem Luftmassenwechsel erfolgt. Dies kann so vor sich gehen, daß z. B. an der Rückseite einer abziehenden Zyklone in der Höhe arktische Luftmassen vorauseilen, die, aus der Polarnacht kommend, ozonärmer sind und in die tieferen Luftschichten kürzere Wellengebiete als sonst durchlassen; da die Ozonbildung in diesem Falle nicht an freien Sauerstoffmolekülen zu erfolgen braucht, sondern an angeregten Sauerstoffmolekülen, die an Kerne gebunden sind, kann die weitere Aktivierung des Sauerstoffes und die Ozonbildung auch durch Wellenlängen über 200 mμ erfolgen. Über die Natur dieser Kerne, an denen die Ozonbildung vor sich geht, liegen keine direkten Ergebnisse vor, um Eindeutiges aussagen zu können.

Die Bildung der Kerne des *Swan-Spektrums* versuche ich folgend zu erklären: Eindeutig steht fest, daß die Blaukerne besonders bei Westwetter stark auftreten, das heißt aber nach unserer geographischen

Lage, daß ozeanische Luftmassen diese Kerne oder Kernkomponenten heranbringen. Die vielumstrittene Seesalzkerntheorie, die immerhin auf analytischen Bestimmungen beruht, könnte insoweit herangezogen werden, als Seesalz die Gitter dieser Zentren bilden könnte. Über dem Meer wurde einstimmig nur geringe Kernbildung, auch in der Größenordnung der Kohlensäureanlagerungskerne, festgestellt. Das sagt aber eindeutig, daß die Bildung auch dieser Kerne in Verbindung mit ozeanischer Luft *erst über dem Kontinent* eintritt. Zentrenbildung mit nur einigen Molekülen könnte vielleicht schon über dem Meer eintreten, was aber unwahrscheinlich ist; die katalytische Energieübertragung an ein Sauerstoffmolekül, womit die Kohlensäureanlagerung erfolgt und die Kerne durch Kernzähler meßbar werden, kann jedenfalls erst über dem Kontinent erfolgen. Dies ist so zu erklären, daß entweder zur Adsorption des Brückensauerstoffes oder zur Anlagerung der Kohlensäure an Zentren bestimmte Substanzen notwendig sind, die in der Kontinentalluft vorhanden sind. Nun haben zahlreiche Versuche gezeigt, daß Zusätze von ungesättigten Kohlenwasserstoffen eine bedeutende Erhöhung der Kohlensäureanlagerungen bei Strahlungsversuchen hervorrufen können, Erhöhungen, die aber immer abhängig von der gegebenen Kernlage waren; es kann daher angenommen werden, daß ungesättigte Kohlenwasserstoffe an Zentren diese Mittlerrolle spielen. Die Zentrenbildung selbst könnte auch durch eine Sekundärwirkung der Höhenstrahlung erklärt werden, wobei das durch Umwandlung des Stickstoffes gebildete C^{14} sich als Aktivator an oder in das Seesalzgitter einlagert. Es könnte aber auch zu dieser Zentrenbildung die Anwesenheit von ungesättigten Kohlenwasserstoffen notwendig sein, so daß aus diesem Grunde auch die Zentrenbildung selbst erst über dem Kontinent erfolgen kann.

Die Bildung der Kerne des vermuteten CN-Spektrums dürfte unter ähnlichen Bedingungen erfolgen. Daß Anlagerungen an den Kernen dieser zweiten Kerngruppe gegen andere Gitterschwingungen besonders empfindlich sind, im Vergleich zur ersten Kerngruppe, zeigt das verschiedene Verhalten gegenüber Tages- und Kunstlicht.

Die Bildung der Kohlensäurespeicherungskerne erfolgt z. B. durch Ammoniak und Ammoniakverbindungen an verschiedenen Kernkomponenten, wobei eventuell andere stark riechende Substanzen eine ähnliche Rolle spielen können, Substanzen, die auch Banden im längerwelligen Ultrarot besitzen. Naturgemäß können Anlagerungs- und Speicherungskernbildungen auch kombiniert auftreten.

XIX. Zur Natur der Kerne.

Nach meiner Auffassung verhalten sich die *Zentren* in den Kernen als elektrische Oszillatoren und Resonatoren und wirken differenzierter

als einfache Molekül- oder Gitterkomplexe über größere Bereiche, so daß es sich um weitgehend definierte Gebilde bestimmten molekularen Aufbaues handeln muß.

Wie — über das in XVIII Gesagte hinaus — derartige Gebilde bestimmter molekularer Struktur in die Atmosphäre kommen bzw. in ihr entstehen können, kann auf Grund unserer bisherigen experimentellen Erfahrungen noch nicht im einzelnen diskutiert werden. Grundsätzlich stehen hierfür zwei Wege zur Verfügung: *Aufbau* aus noch kleineren Gebilden, etwa einzelnen Molekülen, Atomen oder Radikalen oder — nach einer Bemerkung von *L. Ebert* — *Abbau* aus größeren Teilchen, etwa organischen Partikelchen durch Einwirkung von Licht, Sauerstoff, Wasser der Atmosphäre. Daß es bestimmte Arten äußerst kleiner Teilchen im Aerosol unserer Atmosphäre gibt, die eine weitgehend definierte Struktur besitzen und deren optische Eigenschaften auf einen maßgebenden Gehalt an den für alles organische Leben unentbehrlichen Elementen C, H, O, N hinweisen, dürfte vielleicht auch für die noch so dunkle Frage der Entstehung bzw. Verbreitung des Lebens in unserem Kosmos nicht ohne Bedeutung sein. Bei der weiteren Erforschung des gesamten Komplexes sollen alle Gesichtspunkte besonders beachtet werden, welche für die Genese und die Bedeutung der neuartigen Kerne von Interesse sind.

XX. Kritik der Methode und der Auswertung der CO_2-Bestimmungen.

Zum Schluß dieses Berichtes werden die verschiedenen Fehlerquellen, die bei den *klassischen CO_2-Bestimmungen* in Luft nach den neu gesammelten Erfahrungen auftreten, zusammengefaßt, Erfahrungen, die aus Tausenden von exakten Versuchen stammen.

a) Wird die CO_2-Gehaltsbestimmung der Luft nach der maßanalytischen Methode nach *Pettenkofer-Hesse* durchgeführt, so wird die zu untersuchende Luft in einem Gefäß bekannten Inhaltes mit einer hinzugefügten, durch Titration geeichten *Barytlauge* geschüttelt und die entstandene Karbonatbildung durch Zurücktitrieren — nach Festlegung von Druck und Temperatur — bestimmt.

Das Kohlendioxyd liegt aber in der Atmosphäre nicht nur in der Gasphase oder in Lösung, sondern auch in verschiedener Form an Kerne gebunden vor. Da diese Kernphasenkohlensäure aber nur *zum Teil* mit verdünnter Barytlauge reagiert, geben diese Bestimmungen nur Aufschluß über den Gehalt an *Gas*phasen-CO_2 plus *jenem* Teil der Kernphase, der mit Barytlauge reagiert; der andere Teil der Kernkohlensäure wird — wenn auch nur temporär beständig — nicht mitgemessen. Die Messungen ergeben daher nur einen willkürlichen Wert, der durch die

momentane Verteilung des CO_2 auf die zwei Phasen und durch die Beständigkeit der Kernphase gegen 0,01 n Barytlauge bestimmt wird.

b) Weitere Unstimmigkeiten gegenüber dem gemessenen CO_2-Gehalt und der Verteilung auf die zwei Phasen in der Atmosphäre ergeben sich durch die *Probenahme* der zu untersuchenden Luft.

Wird die Luftprobe durch *Ausgießen der Flüssigkeit* in den Meßkolben genommen, so tritt durch den schon erwähnten *Bubbel*-Effekt (VI), abhängig von der Größe und Geschwindigkeit, mit der die Luftblasen durch das Füllwasser einbubbeln, immer eine *Erhöhung* des meßbaren CO_2 ein. Wird die Luftprobe durch *Einsaugen* in den Kolben genommen, so können durch die *Abkühlung* bei der Expansion mehrere Folgeerscheinungen eintreten: Bildet sich im Ansaugrohr und Kolben durch die Abkühlung eine reine Kohlensäure*speicherung*, so wird kein falscher Wert gemessen, denn diese nur locker gebundene Kernkohlensäure wird bei der Messung wieder frei. Wird aber — abhängig von der relativen Feuchtigkeit und der Kerngröße — durch die Abkühlung eine bestehende Kohlensäure*anlagerung* vermehrt oder eine bestehende Anlagerung durch zu starkes Anwachsen zum Makrotröpfchen zerstört, so wird durch die Verteilungsverschiebung im ersten Fall ein geringerer, im zweiten Fall ein höherer Gasphasen-CO_2-Gehalt vorgetäuscht, als er in der Atmosphäre vorliegt. Bei dieser zweiten Art der Probenahme wird auch durch das Zuleitungsrohr, das die Atmosphärenluft (z. B. durch das Zimmerfenster) in den Kolben bringt, ein starker Kernverlust eintreten, so daß der Teil der Kernkohlensäure, der meßbar ist, gegenüber der Freiluft auch fehlt. Außerdem wird im Zuleitungsrohr bei Änderungen der Großwetterlage, solange die Glaswand sich mit der neuen Luftmasse nicht ins Gleichgewicht setzen konnte, eine Verschiebung der Phasenverteilung, einmal im positiven und einmal im negativen Sinne, eintreten. Bei gleichzeitigen Messungen mit mehreren Vorrichtungen, wie es z. B. bei Überprüfung eines Einflußfaktors notwendig ist, müssen daher alle Zuleitungsrohre, Schliffe und Meßkolben aus gleichen Glassorten bestehen, sonst können Differenzen von nur einigen Prozenten durch Veränderung eines Parameters bei einer Vorrichtung nicht mehr eindeutig festgestellt werden.

c) Weiters wird durch die Verwendung von *Vorrichtungen aus Glas*, durch die dadurch bedingte *spektrale Beschränkung* und *Intensitätsveränderung* der *Strahlung* eine Verteilungsverschiebung von Kern- und Gasphase und eine Beständigkeitsveränderung gegenüber der Freiluft eintreten; besonders stabilisiert das längerwellige Ultrarot in der *Freiluft* die Kohlensäureanlagerungen, ein Wellengebiet, das *innerhalb des Kolbens* ausgefiltert ist. Die Veränderung des meßbaren CO_2 wird außer von der verschiedenen Strahlung auch von Temperaturdifferenzen zwischen dem Ort der Probenahme und dem der Messung abhängen.

d) Die Resultate der CO_2-Gehaltsbestimmungen werden auch von dem *zeitlichen Ablauf der Meßvorgänge* beeinflußt: *erstens* wirkt sich die *Beständigkeit* der *Anlagerung* aus, die wieder abhängt einerseits von den Erregungsverhältnissen (Kurzbereichsbestrahlung und Aufspeicherung der Erregung) und anderseits von der Beeinflussung des Gitterzustandes (Lang- und Temperaturbereichsbestrahlung); *zweitens* wirkt die Beständigkeit der *Kerne*, die in einem *abgeschlossenen* Raum und *ohne langwellige* Strahlung gegenüber den Freiluftkernen *rascher* ihre Eigenschaften durch Aggregation, Sedimentierung und durch den Wandeffekt ändern bzw. verlieren, bestimmend auf die Resultate der CO_2-Messung.

Einige diesbezügliche Anhaltspunkte aus Versuchen: Wird in einen Kolben im Tageslicht Luft eingesaugt und der Kolben vor dem Barytlaugenzusatz 10 Min. im Tageslicht stehen gelassen, so kann keine CO_2-Differenz gegenüber dem Vergleichskolben, in dem die Luft gleich nach dem Einsaugen gemessen wird, festgestellt werden; beträgt aber die Stehzeit im Tageslicht vor dem Barytlaugenzusatz bis 40 Min., so kann eben außerhalb der Fehlergrenze, also um zirka 1,5% *weniger* CO_2 gemessen werden; scheinbar hat die Glaswand CO_2 gebunden. Nach 45 Min. Stehzeit wird der CO_2-Wert des Vergleichskolbens bereits erreicht, nach 60 Min. beginnt der Zerfall der Freiluftkernanlagerungen im Kolben, der *höhere* CO_2-Werte gegenüber dem Vergleichskolben liefert; nach 2 Stdn. Stehzeit kann noch immer ein langsames Ansteigen des Zerfalles gemessen werden (Voraussetzung ist naturgemäß eine entsprechende Kernlage!).

Wird ein Kolben gleich nach dem Einsaugen der Luft mit einer wirksamen Bande (z. B. 468 bis 474 mμ) bei *gleichzeitiger Einwirkung* des *Tageslichtes* bestrahlt, so tritt, wie schon erwähnt, nach 15 bis 20 Min. Bestrahlungszeit ein *Maximum* der *Anlagerungs*bildung ein. Bei 45 Min. Bestrahlungszeit im Tageslicht kann aber keine vorhergegangene Anlagerung mehr festgestellt werden. Zum Unterschied davon kann bei *spektraler Bestrahlung im Dunkeln* noch nach *24stündiger* ununterbrochener Bestrahlung eine Anlagerung in ähnlicher Höhe wie bei der normalen Bestrahlungszeit von 15 bis 20 Min. bei gleichzeitiger Einwirkung des Tageslichtes festgestellt werden.

Wird ein luftgefüllter *Kolben* im Tageslicht mit der maximalen Bestrahlungszeit spektral belichtet und vor dem Barytlaugenzusatz 30 Min. weiter nur dem Tageslicht ausgesetzt, so tritt noch kein meßbarer Zerfall ein; erst bei 45 Min. Stehzeit im Tageslicht nach der Belichtung tritt der Zerfall der Anlagerung ein, und zwar wird er abhängig von der Kernlage rascher und weiter fortschreiten.

Wird aber die *Freiluft* vor der Einsaugrohröffnung mit einer wirksamen Bande *während des Einsaugens* bestrahlt, so wird die Beständigkeit der Anlagerungen im Kolben auf z. B. 60 Min. Stehzeit im Tageslicht *erhöht;* dies kann auf die Stabilisierung während der Anlagerungsbildung in der Freiluft durch längerwelliges Ultrarot zurückgeführt werden.

Diese Stabilisierung dürfte auch die Koagulierung hemmen.

Wird in einen Kolben Luft eingesaugt und der Kolben weitere 40 Min. im Tageslicht stehen gelassen und dann erst mit einer wirksamen Bande bestrahlt, so tritt keine Anlagerung mehr ein.

Über die Wirkung bei Überstellung des Kolbens mit frisch eingesaugter Luft ins Dunkle, mit einer anfänglichen Durchschnittsanlagerung von 3% mit darauffolgendem Zerfall, wurde an anderer Stelle schon berichtet.

Alle diese Zeitangaben können nur als Relativwerte betrachtet werden, denn die Zeiteinflüsse sind abhängig von der Kernlage, dem Alter der Kerne und der spektralen Tageslichtverteilung.

e) Speicherungen, also Anreicherungen von Kohlensäure an Kernen, die mit verdünnter Barytlauge zerfallen und daher mitgemessen werden, können in einem *abgeschlossenen Volumen* nicht festgestellt werden. Es müssen zwei Volumina, die miteinander in Verbindung stehen, verwendet werden, wobei z. B. eines gekühlt wird; im gekühlten Volumen setzt sich die gemessene Erhöhung des CO_2 zusammen: 1. aus der — nach Speicherungsbildung — durch Diffusion, dem Partialdruck folgend, nachgelieferten Gasphasen-CO_2 aus dem ungekühlten Volumen und 2. aus dem Zerfall von schon bestehenden Anlagerungen im gekühlten Volumen. Um die Speicherung als Mindestspeicherung allein zu erfassen, muß daher durch eine CO_2-Messung in einem dritten Volumen die Differenz zwischen dem Gehalt in diesem Volumen und dem des ungekühlten ermittelt werden. Da Speicherungen schon durch die Hereinnahme der Probeluft im Glasgefäß ganz oder zum Teil zerfallen, können sie oft nur zum Teil oder gar nicht nachgewiesen werden.

f) Um eine *differenzierte Abspaltung* der gegen Barytlauge beständigen Anlagerungen zu erzielen, kann die zu messende Luft erwärmt werden; bei geringen Temperaturerhöhungen können aber auch Anlagerungsverstärkungen auftreten und auch Temperaturen von über 100° müssen keine vollständige Abspaltung erreichen. Auch durch Stehenlassen der zu messenden Luft in einem Kolben im Finstern oder im Tageslicht über eine Zeitdauer von mehr als 12 Stdn. wird nur, abhängig von der Kernlage, eine *Teil*abspaltung erzielt. Die Zerstörung der Anlagerungen kann noch am radikalsten durch die Einwirkung von bestimmten, durch die jeweilige Kernlage gegebenen Spektralgebieten im Rot und Ultrarot erfolgen, aber auch dann ist es möglich, daß der Zerfall nicht sofort eintritt. Dasselbe gilt auch für Wirkstoffeinflüsse, sie können eine Zerfallsbereitschaft bewirken, die durch die Barytlauge bei der Bestimmung des CO_2 einen höheren Wert nachweisen läßt, oder sie wirken zerstörend auf die Anlagerungen erst bei gleichzeitiger Bestrahlung ein.

g) Wie ausschlaggebend die *Vorgeschichte der Strahlung* auf die Kern- und Gasphasenverteilung der Kohlensäure sein kann, zeigt auch folgendes Beispiel, wobei die Nachwirkung der Strahlung auf die Kerne, die durch den Zerfall der Kohlensäureanlagerungen festgestellt wird, in den Vordergrund tritt: Wird die Luft in einem 1-l-Kolben mit einer schmalen Bande bei 680 mμ bestrahlt, so tritt z. B. gegenüber dem Vergleichskolben eine meßbare Veränderung ein, auch nach 12stündigem Stehenlassen im Dunklen bleibt der gemessene CO_2-Gehalt gleich und erst wenn der Kolben nach diesen Vornahmen z. B. dem Tageslicht ausgesetzt wird, kann der Zerfall der Anlagerungen durch höhere CO_2-Messungen gegenüber

dem Vergleichskolben festgestellt werden. Dieser Versuch zeigt aber auch, daß die Kerne, wenn sie auch im Kurzbereich in der Kolbenluft nach etwa 40 Min. vorhergegangener Stehzeit des Kolbens im Tageslicht ihre Aktivität verloren haben, im Langbereich im gleichen Volumen weit über diese Zeit beeinflußbar sind; mit anderen Worten: Die Zentren mit ihren Aktivatoren werden schon nach 40 Min. Tageslichteinwirkung im Kolben vermutlich durch Aggregation in der Kolbenluft zerstört, die Gitter mit ihren Anlagerungen können aber viel beständiger sein.

h) So wird auch die Zimmerluft aus einem abgeschlossenen Raum andere Eigenschaften als die Freiluft aufweisen. Die *Zimmerluft* enthält *wenig oder keine Zentren;* Gründe hierfür können Verunreinigungen sein, ferner der Mangel an langwelliger Strahlung sowie ganz allgemein die erhöhte Wahrscheinlichkeit der Aggregation und Sedimentation. Auch die Neubildung der Gelbkerne, die vermutlich durch Strahlung unter 400 mμ erfolgt, kann im Zimmer nicht eintreten, so daß auch aus diesem Grunde die Frischluft mehr Zentren und die mit den Gelbkernen im Zusammenhang stehenden Eigenschaften aufweist. Außerdem wird aber ein Unterschied zwischen gut belichteten und schlecht belichteten Zimmern oder Zimmerteilräumen festzustellen sein, und zwar bezüglich Zentrenerhaltung und Anlagerungsbeständigkeit, die beide wieder von den verschiedenen Empfindlichkeiten gegen Langbereichsbestrahlung, wie sie z. B. die Kerne des *Swan*-Spektrums und die des CN-Spektrums aufweisen, abhängig sind. Die diesbezüglichen Versuche wurden noch nicht abgeschlossen.

Die titrimetrische Bestimmungsmethode des CO_2 in der Luft ergibt daher, nach all den angeführten Versuchresultaten, durch die veränderliche Verteilung des CO_2 auf die zum Teil nicht meßbare Kernphase und auf die meßbare Gasphase, Werte, die abhängig sind von der Kernlage, von den am Ort der Probenahme und am Ort der Messung herrschenden Strahlungs-, Temperatur- und Feuchtebedingungen, und weiters von der Meßdauer und der verwendeten Glassorte der Meßvorrichtung.

Von Bedeutung ist auch die Beantwortung der Frage: Wie verhält sich die Kernphasen-Kohlensäure bei der *absorptiometrischen* CO_2-Bestimmungsmethode? Ich äußerte einen diesbezüglichen Wunsch schon bei der ersten Aufgabenstellung *G. Wagner* gegenüber und dieses wichtige Problem wurde von ihm durch eine für diesen Zweck angesetzte Diplomarbeit (T. H. Wien), durchgeführt von *Elfriede Hackel*, im Frühjahr 1951 einer Klärung zugeführt.

Bei diesen Versuchen wurde ein Apparat nach *Palmquist-Petterson* mit einer 28%igen KOH-Lösung, also 5 n, angewendet. Die Frage konnte daher dementsprechend begrenzt werden: Wie verhält sich die Kernphase bei Anwesenheit einer so hohen OH-Konzentration, wie sie bei dieser Absorptionsmethode zur Anwendung gelangt, gegenüber der

bisher angewendeten Konzentration, einer 0,01 n Barytlauge der titrimetrischen Methode? Es wurden zwei Filter mit schmäleren Durchlässigkeitsbereichen, Max. bei 475 bzw. bei 585 mμ, abwechselnd eingesetzt und der Kolben bestrahlt, woraus die Probe gezogen wurde; parallel wurde titrimetrisch gemessen. *G. Wagner* konnte feststellen, daß bei Verwendung des Blaufilters ein Teil des CO_2 von der konzentrierten KOH-Lösung scheinbar nicht absorbiert wird, entsprechend dem Nichtreagieren eines Teiles des CO_2 mit einer verdünnten Barytlauge bei der Titrationsmethode, daß aber bei Verwendung des Gelbfilters in der Mehrzahl der Fälle keine Volumsabnahme festgestellt werden kann.

Die Kernphase an *Blaukernen* ist also beständig auch gegen *konzentrierte* Lauge, dagegen geht die Kernphase an Gelbkernen, zum Unterschied gegenüber verdünnter Lauge, wieder in die Gasphase über; die Ursache, daß letzteres nicht bei allen Versuchen auftrat, glaube ich darin zu sehen, daß die Bestrahlung mit einem Gelbfilter vorgenommen wurde, in dessen Durchlässigkeitsbereich auch die I. und II. Bande des *Swan*-Spektrums liegt, so daß in den Fällen, wo die Kernphase erhalten blieb, Blaukerne und keine Gelbkerne vorlagen.

Dieser Bericht versucht die gesamte Entwicklungsarbeit umfassend darzustellen, wenn auch durch die notwendige Kürze aus der Fülle der durchgeführten Versuche, der daraus gewonnenen Erkenntnisse und Theorien nur ein beschränkter Teil zur Mitteilung gelangen konnte. Auch der äußere Zusammenhang kann nicht voll befriedigen, da er auf Kosten der chronologischen Darstellung in den Hintergrund tritt, die ich aber für diese erste Veröffentlichung für nötig hielt. Der innere Zusammenhang der neuen Tatsachen, die in den verschiedensten Gebieten der Naturwissenschaften zutage treten, zeigt wieder einmal, daß die Grenzen, welche früher zwischen den einzelnen Wissensgebieten gezogen wurden, immer häufiger durchbrochen werden.

Frau Doz. Dr. *Hertha Wambacher* half mir bis zu ihrem frühen Tod durch die Zusammenstellung der umfangreichen Literatur, die Arbeit, die immer wieder auf neue Wissensgebiete sich ausbreitete, zu bewältigen.

Herr Dr. *Leopold Balcarczyk* führte die CO_2-Bestimmungen bei den Spektralversuchen, besonders anfangs monatelang in meinem verdunkelten Labor, durch, wobei mit größter Gewissenhaftigkeit die Einstellung der jeweiligen Spektralfarbe erfolgte, die bei Beginn und am Ende jedes Versuches spektroskopisch überprüft wurde. Hervorheben

möchte ich noch, daß Herr Dr. *Balcarczyk*, neben den mit viel Geschick bewältigten verschiedenen Versuchsanordnungen, bei unserer ersten Aussprache über die von ihm gemessene CO_2-Abnahme durch „grüne" Bestrahlung im verdunkelten Labor, verdunkelt bis zur Titration, als erster die Annahme vertrat, daß die Kernkohlensäure so beständig gegen die verwendete Barytlauge sei, daß sie nicht mitgemessen wird.

Herr Prof. Dr. *Gustav Ortner* unterstützte mich und diese Forschung durch sehr anregende Diskussionen, besonders auch in theoretischer Hinsicht; außerdem regte *G. Ortner* die Ausarbeitung einer Vorrichtung zur Bestimmung der Kohlensäureverteilung auf die Kern- und Gasphase an, die durch spektrometrische Messungen der Absorptionsbanden im Ultrarot erfolgt; eine ausführliche Beschreibung dieser in Aussicht genommenen Vorrichtung und ihrer Anwendung wird in einer anderen Mitteilung gebracht.

Herr Prof. Dr. *Georg Wagner* arbeitete mit kurzen und längeren Unterbrechungen einige Jahre an der Technischen Hochschule Wien auf meinen Wunsch an diesen vielseitigen Problemen; ich konnte nur einen Teil seiner erzielten Ergebnisse bringen.

Herr Prof. Dr. *Georg Stetter*, von dessen Arbeiten auch nur ein Teil gebracht werden konnte, hat mich während der ganzen Arbeit als Physiker beraten und, wie schon ausgeführt, besonders auf meteorologischen Gebieten neue und unerwartete Tatsachen und Zusammenhänge entdecken können; *G. Stetter* berichtete darüber unter Einschluß der gesamten Arbeit in einem im Dezember 1950 bei der Österr. Akademie der Wissenschaften in Wien hinterlegten Schriftsatz unter dem Titel „Über eine kolloidale Phase der Kohlensäure in der Atmosphäre".

Allen Mitarbeitern möchte ich auch hier meinen aufrichtigsten Dank zum Ausdruck bringen und besonders Herrn Prof. Dr. *Georg Stetter* meinen tiefempfundenen Dank aussprechen. Für das der Veröffentlichung dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse bin ich Herrn Prof. Dr. *Ludwig Ebert* sehr zu Dank verpflichtet. Auch meiner Frau, die mich bei der Abfassung dieser chronologischen Zusammenstellung und bei der Abfassung der internen Berichte durch Jahre hindurch unterstützte, möchte ich hier herzlich danken.

Die praktischen Folgerungen aus den neuen Erkenntnissen wurden zum Teil in meinen Patentschriften niedergelegt.

Zusammenfassung.

Die Kohlensäure spielt in der Atmosphäre eine bisher unerkannte Rolle; deren Erforschung ermöglichte neue Einblicke physikalischer, chemischer und biologischer Natur, die sich auch auf angewandte Wissens-

zweige ausdehnen. Betrachtungen im pflanzenphysiologischen Gebiete gaben Anstoß zu dieser Arbeit.

Aus den Ergebnissen der Pflanzenphysiologie über den Kohlenstoffhaushalt kann man schließen, daß es für diesen sehr wesentlich auf eine möglichst gute Ausnützung des geringen Kohlendioxydgehaltes der Atmosphäre ankommt. Die Betrachtung der Gestalt lebender Pflanzen (z. B. Form, Anordnung und Stellung der Blätter) führt ferner zu der Vermutung, daß nicht nur die Orientierung nach dem Licht eine Rolle spielt, sondern daß es sich hier um Bedingungen handelt, die für die *Heranschaffung und Aufnahme der Kohlensäure* notwendig sind. Einflüsse, die auf diese Weise wirksam werden können, sind: die *Bestrahlung*, nicht nur der Pflanze selbst, sondern auch der umgebenden Atmosphäre, insbesondere auch deren *spektrale Verteilung;* die *Feuchte* und schließlich auftretende *Temperaturdifferenzen* (Thermodiffusion und Konvektion). Die nähere Kenntnis dieser Bedingungen eröffnet die Möglichkeit zu künstlicher Steigerung der Kohlensäureaufnahme und damit des Ertrages der Nutzpflanzen.

Konsequenterweise waren durch ähnliche Einflüsse auch Kohlensäureverschiebungen in der freien Atmosphäre zu erwarten. Zunächst ergaben Messungen abseits der Vegetation, daß der Durchschnittsgehalt der Atmosphäre an CO_2 *nicht konstant* ist, sondern verschiedene, für die jeweilige *Luftmasse* charakteristische Werte hat.

Versuche, künstlich durch ein Temperaturgefälle Verschiebungen im CO_2-Gehalt zu erreichen, verliefen positiv. Sie führten zur Aufstellung der „Kern"-Hypothese: *In der Atmosphäre liegt das Kohlendioxyd zum Teil in Gasform und zum Teil gebunden an sogenannte Kerne* (in Anlehnung an die Kondensationskerne) *vor;* die Aufteilung auf diese zwei Phasen wird beeinflußt durch ein Temperaturgefälle, durch Strahlung und durch die Größe der Kerne.

Die beladenen Kerne zeigen im weißen Licht positive, im grünen Licht negative *Photophorese.*

Mit Hilfe eines *thermischen Kernabscheiders* wurden Kontrollversuche mit kernfreier Luft gemacht. Dabei bleiben die verschiedenen Kohlensäureeffekte aus.

Die Kohlensäureanlagerung (und -abspaltung) an Kerne kann gesteuert werden durch äußerst geringe Mengen bestimmter Substanzen — *Wirkstoffe* —, welche in der Luft verteilt werden. Es handelt sich zumeist um stark geruchsbehaftete Stoffe. Bei diesen Versuchen wurde festgestellt, daß die Art der Wirkung (das Vorzeichen!) von der *Großwetterlage* abhängt. Verschiedene Luftmassen enthalten also verschiedene Kerne. Hierbei spielen auch die Strahlungsverhältnisse eine Rolle: nur so kann erklärt werden, daß sich Änderungen der Großwetterlage bis zu 24 Stdn. vorher bei der Wirkstoffreaktion bemerkbar machen.

Daß die *Bestrahlung*, und zwar deren spektrale Auswahl, den Kohlensäureeffekt wesentlich beeinflußt bzw. hervorruft, konnte im Laboratorium zuerst durch Verwendung des gewöhnlichen grünen Flaschenglases nachgewiesen werden; weiterhin durch ein empirisch zusammengestelltes grünes Flüssigkeitsfilter. Bei der — später erforschten — Kompliziertheit der spektralen Effekte ist dieser Erfolg dem Umstand zu danken, daß das Flaschengrün einige besonders wirksame Banden enthält.

Ob zu dem — jedenfalls gegebenen — optischen Einfluß der Versuchsgefäße auch ein *chemischer Einfluß* kommt, mußte geprüft werden. Es zeigte sich, daß frisch gereinigte Glasoberflächen auch bei diesen Versuchen eine merkliche chemische (katalytische!) Aktivität zeigen, worauf geachtet werden muß, um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten.

Die Erkenntnis des Einflusses der Bestrahlung zeigt eine methodische Schwierigkeit auf, nämlich die Frage, was die Beleuchtung — auch „Dunkelheit" ist eine Beleuchtung, nur mit anderen Wellenlängen! — während der CO_2-Bestimmung und den Vorbereitungen dazu ausmacht; besonders aber, *wie sich die Kohlensäurekerne in der n/100 Barytlauge* (die Bestimmung erfolgt maßanalytisch) verhalten. Es zeigt sich, daß die Art der Beleuchtung maßgeblich zu berücksichtigen ist, und zweitens, daß die *Kohlensäurekerne* in vielen (ganz bestimmten) Fällen in der Barytlauge *nicht zerfallen*, also mit der Gaskohlensäure nicht mitgemessen werden.

Die Wirkung der verschiedenen *Spektralfarben* konnte nun im einzelnen untersucht werden. Nach dem etwas verschiedenen Verhalten ergab sich eine Einteilung in Kurzbereich: Violett bis Orange, und Langbereich: Rot und nahes Ultrarot. Lichtwirkungen im Wege anderer chemischer Prozesse wurden durch Kontrollversuche ausgeschlossen. Die Strahlung kann aber sehr wohl auf dem Umweg über die erwähnten Wirkstoffe wirksam (gelegentlich unwirksam) werden.

Für Spektralversuche im Laboratorium wäre ein strahlungsfreier Ausgangszustand wünschenswert, der aber praktisch nicht herzustellen ist. Es wurden verschiedene Wege eingeschlagen, um wenigstens möglichst vergleichbare Versuchsbedingungen zu haben. Bevorzugt wurde eine Methodik, bei der zwei Kolben im gleichen Tageslicht stehen und nur der Versuchskolben zusätzlich mit einer bestimmten Spektralfarbe beleuchtet wird. Auch die Titration erfolgt im Tageslicht. Eine Kerngruppe, die im Tageslicht ihre Anlagerungen nicht halten kann, bleibt dabei unbeobachtbar.

Oftmalige Durchgänge durch das Spektrum ließen schließlich auf eine *Anzahl von Kernarten* schließen, die jeweils auf ein bestimmtes Bandenspektrum ansprechen; die wichtigsten sind die „Blaukerne", welche bei Westwetter auftreten, und die „Gelbkerne", welche in ein-

brechender Arktisluft nachweisbar sind. Ihre Spektren sind vermutlich das sogenannte „*Swan*-Spektrum" bzw. das Spektrum des Ozons.

Außer dem Sichtbaren und dem nahen Ultrarot kommen noch Strahlungseinflüsse durch längere Wellen, bis zu den „Mikrowellen" der Kurzwellentechnik in Betracht. Dieser Bereich, etwa über $2\,\mu$, wird „Temperaturbereich" genannt, weil die Wirkungen auch durch Erwärmung oder Abkühlung (zum Beispiel durch adiabatische Expansion) erzielt werden können. Gleichzeitig mit einer Art Kondensation des Wassers erfolgt an den Kernen ein Zuwachs an Kohlensäure, hier „Speicherung" genannt. Diese Bindung an einen Kern ist lockerer als bei der „Anlagerung": Speicherungen zerfallen dementsprechend auch in der Barytlauge. Die Umsätze bei diesem Prozeß sind *erheblich*.

Zur theoretischen Deutung aller dieser Beobachtungen wird angenommen, daß in den Kernen Gebilde vorliegen, ähnlich den Leuchtzentren der Fluoreszenz- und Phosphoreszenzerscheinungen. Die Analogie bezieht sich nur auf die *Absorption;* eine Emission erfolgt bei den „atmosphärischen Zentren", den Kernen, im allgemeinen nicht, sondern die absorbierte Strahlungsenergie verbleibt im Kern, aktiviert ihn und ermöglicht (katalysiert) die Anlagerung der Kohlensäure. Hierbei wird an zwei Anlagerungsformen gedacht, je nachdem man den Kern als großes Molekül oder als Stück eines Gitters auffaßt. Im ersten Fall mögen Vorgänge, wie etwa die Übertragung der Energie an einen Brückensauerstoff, eine Rolle spielen, im zweiten Fall nimmt das Gitter selbst die Energie auf. Die beiden Fälle sind nicht scharf zu trennen und könnten durchaus auch in Kombination auftreten. Einen Hinweis auf die Natur der Aktivatoren müssen die beobachteten wirksamen Spektren bieten: bei den Blaukernen das Spektrum des molekularen Kohlenstoffes, bei den Gelbkernen das des Ozons. Bei der zweiten Kerngruppe wird das CN-Spektrum als wirksam vermutet. Außerdem spielen wahrscheinlich bei allen Vorgängen auch die Spektren von H_2O und CO_2 eine Rolle.

Zur Kenntnis des alkalischen Zuckerabbaues.

III. Mitteilung: Versuch zur polarographisch-analytischen Erfassung einiger Abbauprodukte.

Von

W. Stoll, E. Waldmann, V. Prey und H. Berbalk.

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule in Wien.

Mit 14 Abbildungen.

(Eingelangt am 5. April 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1952.)

I. Problemstellung.

Der alkalische Zuckerabbau verläuft nach den derzeitigen Ansichten unter Bildung von Bruchstücken, wie Glycerinaldehyd, Dioxyaceton, Methylglyoxal, Acetol usw., die während des Abbaues noch weiter verändert werden können.

Von diesen Stoffen werden nur wenige, wenn sie im Gemisch vorliegen, nach bisher angewandten Methoden einwandfrei analytisch erfaßt. Überdies werden viele dieser Körper schon bei der analytischen Bestimmung durch die verwendeten Agenzien bzw. durch das dabei notwendige pH umgewandelt. Wir suchten daher nach neuen analytischen Methoden.

Da z. B. Methylglyoxal, Dioxyaceton, Glycerinaldehyd, Acetol, Brenztraubensäure, Glyoxal, Milchsäurealdehyd, Diacetyl, Formaldehyd und Aceton schon polarographisch vermessen wurden[1], versuchten wir diese Methode zur qualitativen und quantitativen Trennung der Abbauprodukte des alkalischen Zuckerabbaues heranzuziehen.

Zunächst waren die schon beschriebenen Messungen zu überprüfen, eventuell richtigzustellen, da über die verwendeten Puffer und Bezugspotentiale nicht überall entsprechende Angaben vorlagen. Die polarographischen Kurven der Spaltstücke des Zuckerabbaues liegen teilweise

[1] *M. v. Stackelberg*, Polarographische Arbeitsmethoden, Übersichtsreferat, S. 399—429. 1950. — *J. Wratil*, Dissertation, Universität Wien (1948). — *F. Wessely, M. Pantlitschko* und *J. Wratil*, Wien. klin. Wschr. **60**, Nr. 25. — *P. Zuman*, Nature (London) **65**, 485 (1950). — *G. Mackinney* und *O. Tenner*, J. Amer. chem. Soc. **70**, 3588 (1948).

sehr nahe beieinander, so daß ihre Trennung nur durch besondere Maßnahmen erreicht werden kann. Es wurde daher von jedem der in Frage kommenden Stoffe die Abhängigkeit des Halbwellenpotentials und der Stufenhöhe von Konzentration, Temperatur und Quecksilberdruck bestimmt, zum Teil auch in verschiedenen Grundlösungen. Bei ver-

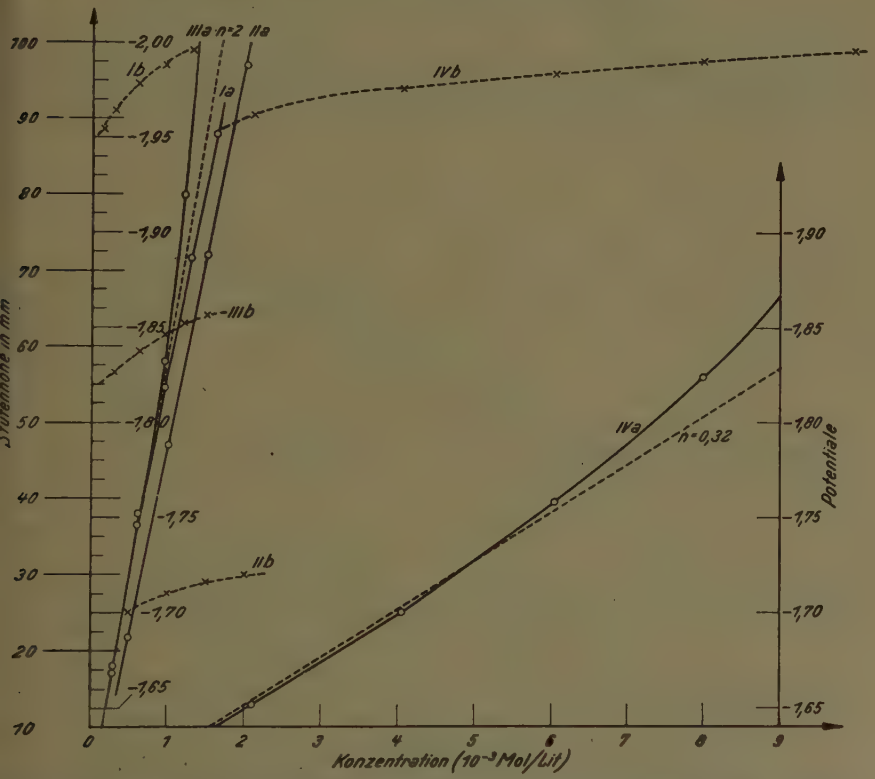


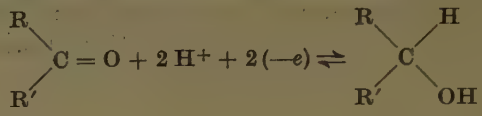
Abb. 1. Stufenhöhe (a) und Halbwellenpotential (b) von Acetol (I), Dioxyaceton (II), Methylglyoxal (III) und Milchsäurealdehyd (IV) als Funktion der Konzentration (10^{-3} Mol/l); Lösung neutral und ungepuffert, $E/50$, 20° C, 10 ccm n/20, $N(CH_3)_4Br$ als Grundlösung. 1 mm Stufenhöhe $= 2 \cdot 10^{-7}$ A.
(--------) = Stufenhöhe, berechnet für $n = 0{,}32$ und $n = 2$ (siehe S. 1007).

schiedenen Stoffen wurden auch noch andere charakteristische Größen ermittelt (z. B. die Temperaturhysterese des Glycerinaldehyds) (Abb. 1 bis 11).

II. Zur Polarographie von Einzelstoffen der untersuchten Gruppe.

Zum Verständnis des Nachfolgenden sind zu der als bekannt vorausgesetzten Theorie polarographischer Stufen (*Stackelberg*, l. c.) einige besonders für organische Stoffe geltende Zusätze nötig.

Im Bereiche der *Überspannung* des Wasserstoffes am Quecksilber können organische Stoffe an der Tropfelektrode reduziert werden. Für die Carbonylgruppe nimmt man die Gleichung



mit wenigen Ausnahmen als gültig an. Die elektrochemische Reversibilität im Sinne der Gleichung ist aber nur in wenigen Fällen (z. B. Chinone)

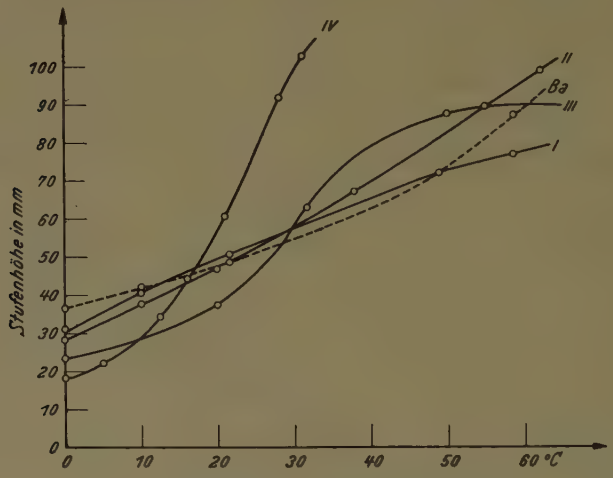


Abb. 2. Stufenhöhe als Funktion der Temperatur.
I. Acetol ($c = 0{,}81 \cdot 10^{-3}$ Mol/l);
II. Dioxyaceton ($c = 2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l);
III. Methylglyoxal ($c = 0{,}62 \cdot 10^{-3}$ Mol/l);
IV. Milchsäurealdehyd ($c = 5{,}52 \cdot 10^{-3}$ Mol/l), alle gelöst in 10 ccm n/20 $N(CH_3)_4Br$. Lösungen neutral und ungepuffert, $E/50$, 1 mm Stufenhöhe $= 2 \cdot 10^{-7}$ A.

gegeben. Sonst verläuft die Reaktion an der Tropfelektrode nur nach rechts; hierbei werden irreversible Stufen ausgebildet, deren Form bei Ausschaltung allfälliger Grenzflächenstörungen (Maxima, Hautbildung am Quecksilber) der der reversiblen Stufe entspricht, deren Steilheit — ohne Rücksicht auf den Zellwiderstand — aber bis zu fünfmal geringer ausfällt.

Die Abhängigkeit der H. W. Pot. vom pH der Lösung gehorcht in wenigen Fällen der an reversiblen Stoffen (*Stackelberg*, S. 307) gefundenen Abhängigkeit:

$$d_{E^1/_2}/d_{pH} = -n \cdot 0{,}029 \text{ mV}. \qquad (1)$$

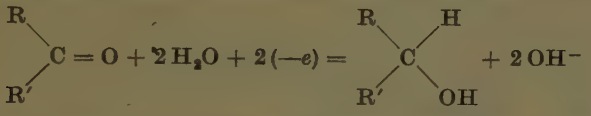
(n = Zahl der bei Reduktion aufgenommenen H-Atome pro Molekül.)

Wenn keine Doppelstufen auftreten, so liegt dieser Diff.-Quotient meist nahe den nach (1) berechneten Werten.

Da die Stufen der hier betrachteten Stoffe nahe an der H^+-Stufe liegen, ist deren Ausschaltung wünschenswert. Dies ist möglich:

1. in *ungepufferter*, neutraler oder alkalischer Lösung,
2. *differentialpolarographisch* in gepufferter Lösung.

Zu 1: In *ungepufferter* Lösung verlieren die Stufen ihre zentrosymmetrische Form bei verminderter Steilheit; die gegenseitige Abhängigkeit der Stufenlage und -höhe wird festgestellt. Ursache dieses Verhaltens ist der Anstieg des pH in der Kathodenumgebung während der Reduktion:



Berücksichtigt man, von neutraler Lösung ausgehend, diese pH-Verschiebung an einem Einzelstoff, so erhält man statt der normalen Gleichung:

$$E = E_{1/2} + 0{,}058/\nu \cdot \log (i_d - i)/i \qquad (2)$$

die Gleichung:

$$E = E_{1/2\,(p_H = 7)} - 0{,}058/\nu \left[(n_r - n_0)\,(7 + \log (n_r - n_0) \sqrt{D_0/D_{OH^-}} \cdot \right.$$
$$\left. \cdot\, C_0 \cdot i/i_d + 10^{-7}) - \log (i_d - i)/i\right]. \qquad (3)$$

[$(n_r - n_0)$ = Zahl der H-Atome pro Molekül bei der Reduktion; C_0 = analytische Konzentration des Depolarisators.]

Diese Gleichung wurde aus einer von *Stackelberg* allgemein gegebenen Beziehung[2] für die hier betrachteten Stoffe abgeleitet und am Acetol bewiesen[3].

Dadurch fällt der größte Teil der Stufe in das alkalische Gebiet. Ist der Stufe dann noch ein OH^--katalysiertes Gleichgewicht vorgelagert, so erhöht sich die Stufe aus dem Nachlieferungsbeitrag. Dies kann zu schleifenden Übergängen in den Grenzstrom führen. In alkalischer Lösung ist diese Störung mit zunehmendem pH vermindert. Zur Vermessung ist dieser Bereich aber wegen der chemischen Veränderung, die viele dieser Stoffe dabei erleiden, unverwertbar.

Zu 2: In *Puffern* tritt die H^+-Stufe — im Gegensatz zu ungepufferten Lösungen — bis zu pH = 8 infolge Nachlieferung aus dem Puffergemisch stets auf. Der Vorteil der zentrosymmetrischen Kurven, deren Höhe und Lage bei ausreichender Pufferkapazität von anderen Stufen unabhängig ist, wird hier erkauft durch die mangelhafte Auswertbarkeit von Stufen geringer Konzentration, wenn deren Halbwellenpotential

---

[2] Z. Elektrochem. 45, 466 (1939).

[3] *W. Stoll*, Dissertation, Technische Hochschule Wien (1952).

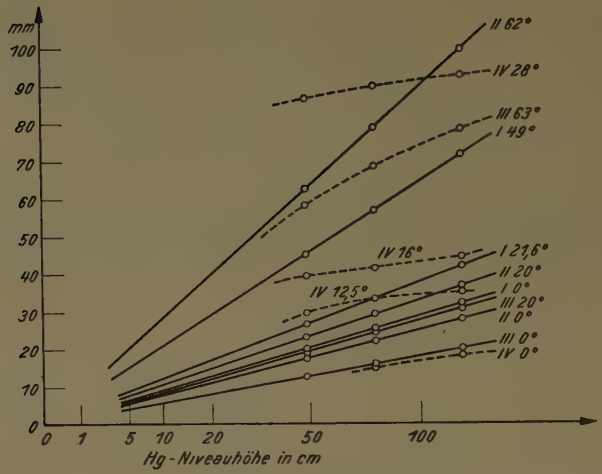


Abb. 3. Stufenhöhe als Funktion der Hg-Niveauhöhe. Lösungen von I, II und IV neutral und ungepuffert wie bei Abb. 2, Lösung III $c = 1{,}24 \cdot 10^{-3}$ Mol/l, pH 6,2, diff. gegen Puffer.

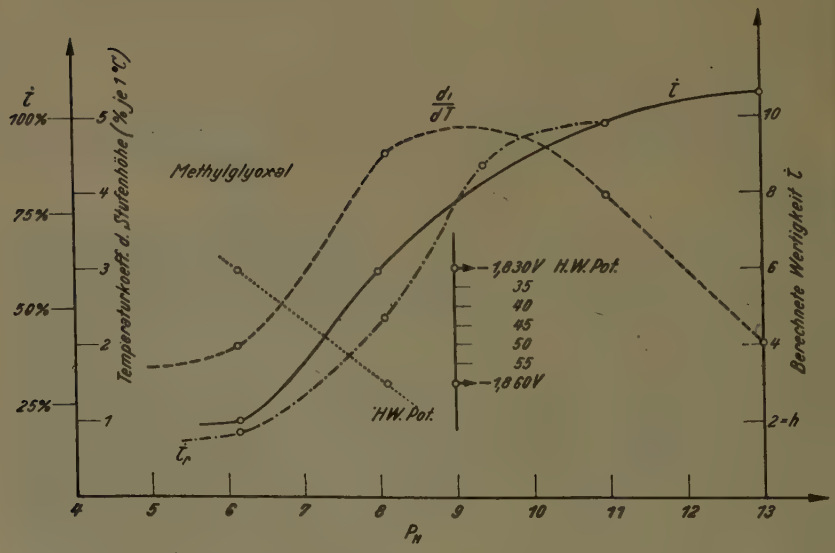


Abb. 4. Charakteristische Größen der Polarogramme von Methylglyoxal als Funktion des pH.
i (———) aus der Stufenhöhe berechnete Wertigkeit (siehe S. 1007).
i_r (— · — ·) Reaktionsanteil = Hg-Druck unabhängiger Anteil der Stufe bei 48 cm Hg-Niveau, in Prozent der Gesamtstufe.
di/dT (— — —) Temperaturkoeffizient der Stufenhöhe in Prozent je Grad C bei 20° C.
H. W. Pot. (·····) Halbstufenpotential einer 10^{-3} m-Lösung (auf 0° C extrapoliert) gegen Tl^+ (ges Kalomelelektrode) vermessen, nach i. R. korrigiert.

nahe der H^+-Stufe (pH = 7) liegt. Deshalb wurde *differentialpolarographisch* die H^+-Stufe durch eine parallel geschaltete Meßzelle, die nur den Puffer enthielt, subtrahiert. Es ist dabei zu beachten, daß bei Stoffen, deren Halbwellenpotential negativer als das der H^+-Stufe liegt, auch

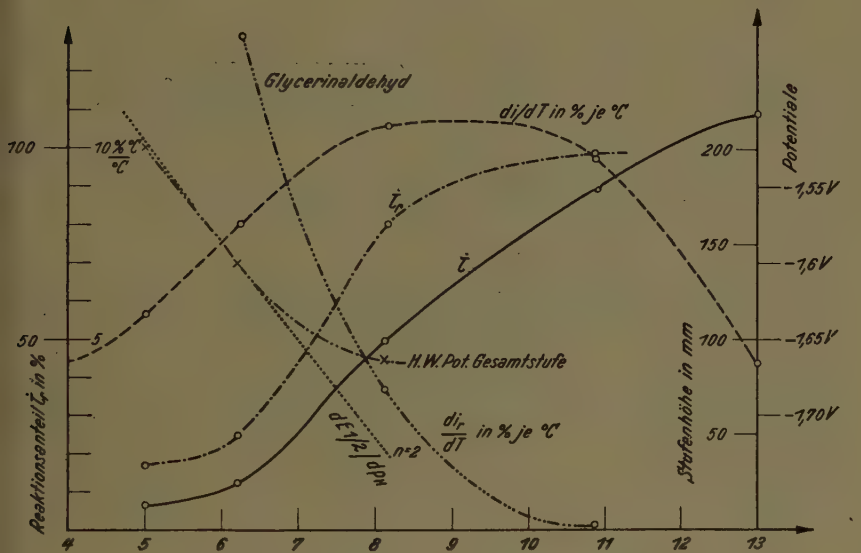
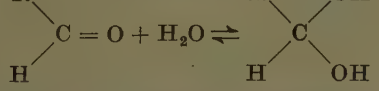


Abb. 5. Charakteristische Größen von Glycerinaldehyd als Funktion des pH.
i (———) Stufenhöhe einer $7{,}5 \cdot 10^{-3}$ m Lösung bei $E/50$ (i = mm St. H. $2 \cdot 10^{-7}$ A).
i_r (— · — ·) Reaktionsanteil, das heißt Hg-Höhen unabhängiger Anteil der Stufe bei 48 cm Niveau in Prozent der Gesamtstufe.
di/dT (— — —) Temperaturkoeffizient der Stufenhöhe bei 20° C in Prozent je Grad C.
di_r/dT (· · · — · · ·) Temperaturkoeffizient des Reaktionsanteiles der Stufe bei 20° in Prozent je Grad C.
H. W. Pot. (· · — · ·) Halbstufenpotential gegen Tl^+ und Ba^{++}-Stufe, nach i. R. korrigiert für $1 \cdot 10^{-3}$ m Lösung bei 0° C extrapoliert.
H. W. Pot. (· · · · · · ·), berechnet in Abhängigkeit von pH bei Zugrundelegung von $n = 2$ (siehe S. 1007).

in gepufferter Lösung keine gepufferte Reduktion stattfindet. Es tritt auch dann die bei 1 geschilderte unsymmetrische Stufenform auf.

Gut wasserlösliche *Aldehyde* liegen in verdünnter Lösung häufig zu einem beträchtlichen Teil in der Hydratform vor, nach:



Diese ist polarographisch unwirksam; die gemessene Stufenhöhe setzt sich aus dem Gleichgewichtsbetrag des freien Aldehyds und einem Betrag aus der Nachstellung des Gleichgewichtes in der Diffusionsschicht zusammen (vorgelagertes Gleichgewicht). Die Geschwindigkeit der Gleich-

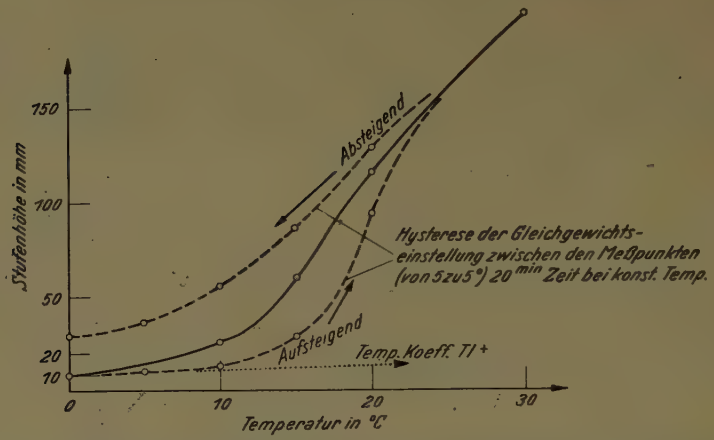


Abb. 6. Stufenhöhe des Glycerinaldehyds als Funktion der Temperatur. 0,2 ccm 2%ig. Glycerinaldehyd in 10 ccm n/20 $N(CH_3)_4Br$, neutral und ungepuffert (Kapillare II). Einstellzeit für das Gleichgewicht (—) bei 0° C: $2^1/_2$ Stdn., bei 10° C: $1^1/_2$ Stdn.

gewichtseinstellung und damit die Stufenhöhe nimmt mit zunehmender Temperatur und mit der Konzentration anwesender Katalysatoren (H^+ und OH^-) zu.

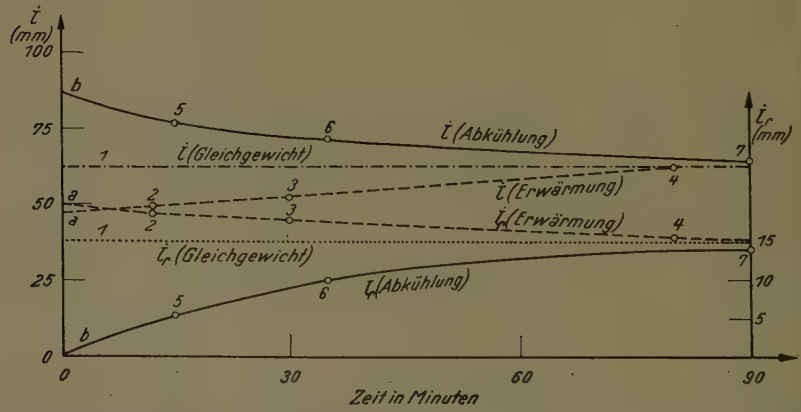


Abb. 7. Hysterese der Gleichgewichtseinstellung (Aldehyd, Hydrat) beim Glycerinaldehyd. Messung differentialpolarographisch, $E/20$, Faktor: 2,6, 1 mm St. H. = $2{,}6 \cdot 8 \cdot 10^{-8}$ A. 6,25 ccm 0,1 m Tetramethylammonphosphatpuffer (pH = 6,2) mit 0,1% Polyvinylalkohol und 0,6 ccm 2%ig. Glycerinaldehyd, 20° C. Vorbehandlung der Lösungen:
a) 10 Stdn. auf 0° C, dann in 5 Min. auf 20° C, Messungen 2, 3, 4
b) 1 Std. auf 45° C, dann in 5 Min. auf 20° C, Messungen 5, 6, 7.

Auf das Polarogramm hat das mehrere Auswirkungen: Man erhält bei normaler Temperatur eine kleinere als die berechnete Stufenhöhe mit einem großen Temperaturkoeffizienten; dagegen hat die Veränderung des Quecksilberdruckes an der Kapillare (Niveauhöhe) nur wenig Einfluß

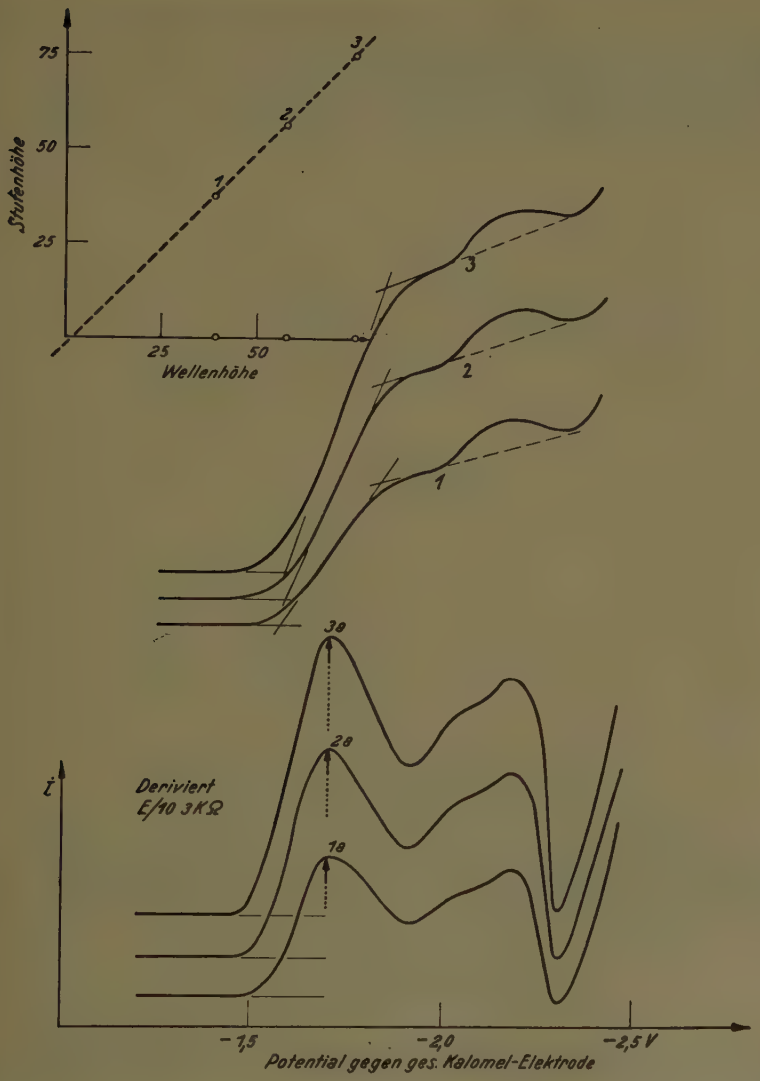


Abb. 8. Normale und derivierte Kurven von Dioxyaceton. Stufen- und Wellenhöhe als Funktion der Konzentration. 12 ccm n/20 $N(CH_3)_4Br$ + 0,2 ccm Polyvinylalkohol (2%ige wäßr. Lösung) und
1. 0,2 ccm 0,1 m Dioxyaceton,
2. 0,3 ccm 0,1 m Dioxyaceton,
3. 0,4 ccm 0,1 m Dioxyaceton.
Kapillare I, 20° C. Normal: $E/100$ (1 mm Stufenhöhe = $4 \cdot 10^{-7}$ A). Deriviert: $E/10$, 3 $K\,\Omega$.

auf die Stufenhöhe, was man folgendermaßen versteht: Bei reiner Diffusion sinkt der Strom am Einzeltropfen unter Depolarisatorverbrauch mit der Zeit rasch ab und der gewöhnliche Diffusionsanteil ist

der Wurzel aus der Hg-Niveauhöhe direkt proportional. Erfolgt aber Nachlieferung aus einem Gleichgewicht, so ist gewöhnlich nicht die Verarmung am Gleichgewichtspartner (Hydrat), sondern die Nachlieferungsgeschwindigkeit strombestimmend und damit der Strom nur

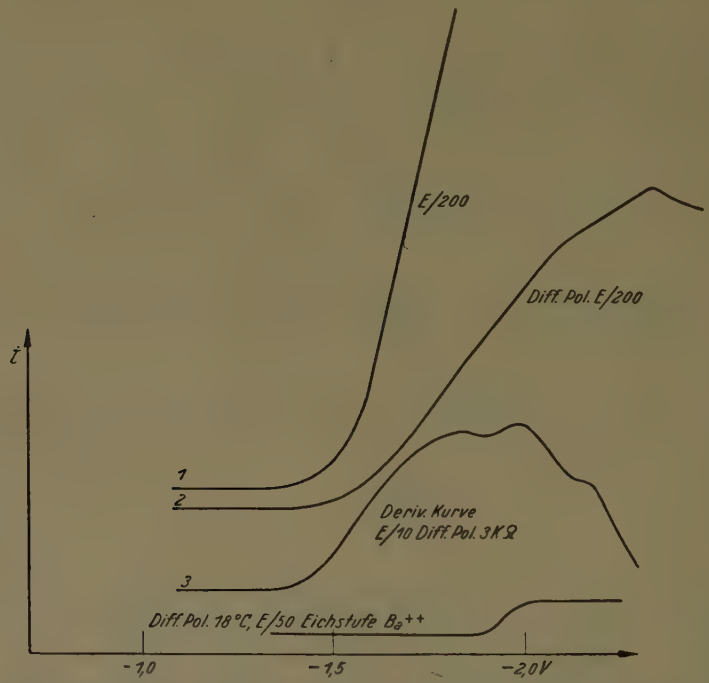


Abb. 9. Beispiel für die Trennschärfe der Differentialpolarographie und der Anwendung derivierter Kurven in differentialpolarographischer Anordnung. 1,0 ccm „0,1 m" Milchsäurealdehyd + 6,25 ccm 0,1 m Tetramethylammonphosphatpuffer pH 8,1, 50° C, Kapillaren I (Meßlösung) und II (leerer Puffer)
1. einzelpolarographisch,
2. differentialpolarographisch,
3. deriviert-differentialpolarographisch.

der mittleren Tropfenoberfläche und nicht dem Quecksilberdruck proportional.

Bei gegebenem Potential ist für eine bestimmte Lösung die Tropfengröße an derselben Kapillare nur von der Grenzflächenspannung gegen die Lösung abhängig, so daß der Nachlieferungsanteil (Reaktionsanteil) in guter Näherung vom Quecksilberdruck unabhängig ist. Durch Messung bei zwei Niveaus gewinnt man daher Diffusions- und Reaktionsanteil zugleich (Abb. 3, i_r in Abb. 4, Abb. 5).

An *Ketonen* konnte keine merkliche Nachlieferung aus einem vorgelagerten Gleichgewicht festgestellt werden (Abb. 3).

Das Hydratgleichgewicht (der Aldehyde) ist stark temperaturabhängig und die Geschwindigkeit seiner Einstellung kann verschieden sein. Beim Glycerinaldehyd konnte *erstmalig* beobachtet werden, daß die Einstellung des Gleichgewichtes stark hinter der Anpassung der Meßzelle an die Versuchstemperatur nachhinkt (Hysterese der gemessenen Stufenhöhe) (Abb. 6, auch Abb. 7).

III. Anwendung von derivierten Polarogrammen und der Differentialpolarographie an Stoffgemischen.

Die Differentiation der Kurven nach der Spannung[3] hat den Zweck, die Stellen der größten Steilheit in den *derivierten Kurven* als *Maxima*

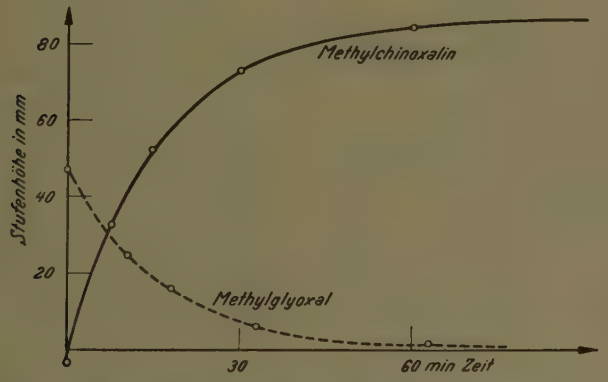


Abb. 10. Reaktion von Methylglyoxal mit o-Phenylendiamin bei 0° C. 10 ccm n/20 $N(CH_3)_4Br$ + 75 mg o-Phenylendiamin + 0,2 ccm 0,06 m Methylglyoxal. $E/50$ (1 mm St. H. = $2 \cdot 10^{-7}$ A), 0° C, Kapillare I.

erscheinen zu lassen und damit ihre Feststellung zu verschärfen. Bei unübersichtlichen Stufenfolgen wird so die Auswertung sehr erleichtert (Abb. 8, 13, 9, 14).

Um die gegenseitige geometrische Beeinflussung der Stufen bei *Gemischen* von neun wichtigen Zuckerabbauprodukten zu zeigen (alle Stufen dieser Stoffe liegen zwischen —1,1 bis —2,3 Volt; die isoliert bei —0,9 Volt liegende Diacetylstufe wurde nur bei der Chinoxalinbildung berücksichtigt), sind sie in Abb. 13 etwas schematisiert als *derivierte Kurven* dargestellt, wobei jede Scheitelhöhe einer 10^{-3} molaren Lösung des betreffenden Stoffes entspricht, für normale Polarogramme bei $E/50$. Vorher wurde an mehreren Beispielen (z. B. Methylglyoxal-Phenylglyoxal) festgestellt, daß eine gegenseitige *chemische* Beeinflussung der untersuchten Stoffe während des Polarographierens (Reduktion durch aktive Zwischenformen) *nicht* stattfindet.

Abb. 13 zeigt, daß folgende drei Zweistoffgemische ohne besondere Komplikationen noch *einzelpolarographisch* ausgewertet werden können: Brenztraubensäure-Acetol, Brenztraubensäure-Milchsäurealdehyd, Brenztraubensäure-Methylglyoxal.

Dagegen ist einzelpolarographisch eine quantitative Auswertung in folgenden zwei Gemischen nicht mehr möglich: Brenztraubensäure-Dioxyaceton-Acetol und Dioxyaceton-Milchsäurealdehyd.

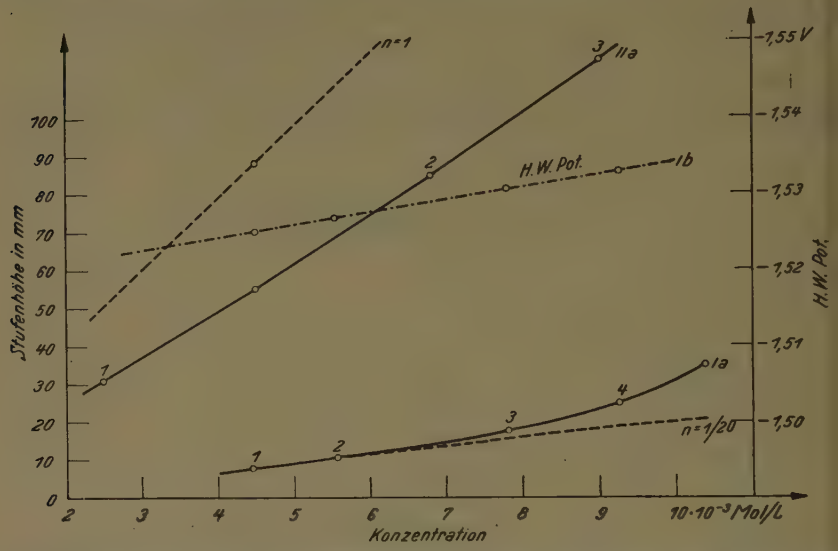


Abb. 11. Stufenhöhen (a) und Halbwellenpotentiale (b) von Glycerinaldehyd als Funktion der Konzentration. I Lösung neutral und ungepuffert, Grundlösung n/20 $N(CH_3)_4Br$; II Lösung alkalisch, Grundlösung n/10 $N(CH_3)_4OH$. (-------) Stufenhöhe, berechnet für $n = 2$ (siehe S. 1007) 0° C, $E/50$, 1 mm St. H. $= 2 \cdot 10^{-7}$ A.

Etwas weiter kommt man mit der *Differential*polarographie. Man arbeitet zur quantitativen Erfassung mit 0,1 m Tetramethylammonium-borat-Puffer. Auswertbar sind: Brenztraubensäure-Dioxyaceton, Dioxyaceton-Acetol, Dioxyaceton-Milchsäurealdehyd.

IV. Methodische Bemerkungen.

A. Zur *einzelpolarographischen* Messung einer Mischung wird die Lösung zunächst ungepuffert genau neutralisiert und O_2-frei (letzteres gilt natürlich für alle Messungen!) gemessen. Dann wird der Puffer zugegeben und in die Vergleichslösung wird, zusammen mit dem Puffer, 5% (relativ) weniger von dem Stoff mit dem *positiveren* H. W. Pot. zugegeben. Eine erneute Messung muß bei richtiger Wahl die erste Stufe bis nahe an die Nullinie aber nicht zu negativen Werten vermindert haben; hierauf wird auch die zweite Stufe kompensiert. Die ganze Kurve verläuft nun nahe der Nullinie aber nur im Idealfall gibt sie die beiden auf 5% der ursprünglichen Höhe

verminderten Stufen genau wieder. Die nächste (4.) Messung erfolgt mit Gefäßvertauschung, worauf ein zur vorigen Kurve etwa spiegelbildlicher Verlauf auftreten soll. Ist dies nicht der Fall, so muß nach gründlicher Mischung der Proben die Symmetrie des Systems an der entstehenden Nullinie geprüft werden. Dies fordert oft viel Geduld, da kleinste Unstimmigkeiten, Verunreinigungen oder Beladungen der Bodenelektrode sowie der Lösung die ganze Messung verhindern können.

Enthält eine der beiden Lösungen, z. B. die Probe, noch Stoffe, deren Natur man nicht genau kennt, die aber bei positiveren Potentialen als dem der fraglichen Substanz in der Probe wirksam werden, so kann dies z. B. mit Chinon, weniger gut mit Tl^+ kompensiert werden, worauf man dann im eigentlichen Meßbereich Störungen vermeidet. Man läßt dazu mit einer Einstellung auf den Fußpunkt des ersten, zu erwartenden bekannten Stoffes, z. B. — 1 Volt für Brenztraubensäure, solange unter Stickstoffdurchleiten Chinonlösung zufließen, bis die Nullage des Galvanometers erreicht ist, und mißt von diesem Punkt an ungestört.

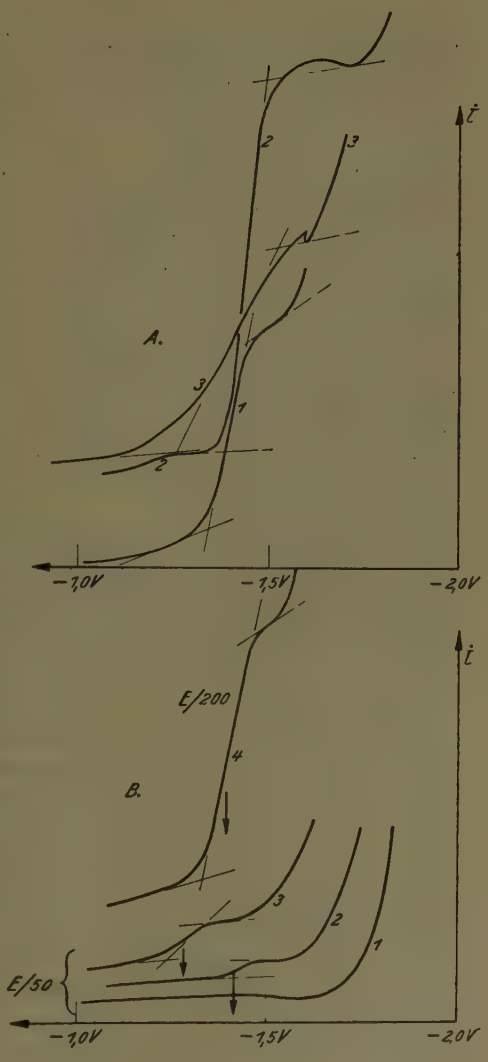


Abb. 12. Versuche mit NH_3-Puffer (pH = 9,3) als Grundlösung.

A. Aldehyde und Dioxyaceton:

Grundlösung: 4,8 ccm H_2O + 1,2 ccm 5 m Puffer (pH 9,3).

1. Dioxyaceton, $c = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l, 160 Min. Halbwertszeit;
2. Glycerinaldehyd, $c = 6{,}46 \cdot 10^{-3}$ Mol/l, 22 Min. Halbwertszeit;
3. Methylglyoxal, $c = 1{,}04 \cdot 10^{-3}$ Mol/l, 34 Min. Halbwertszeit.

20° C, $E/50$ (1 mm St. H. = $2 \cdot 10^{-7}$ A), Kapillare II, Hg-Niveau 123 cm. Potential gegen Bodenquecksilber gemessen.

B. Ketone:

1. Grundlösung wie bei A, hierin wurden zu je $1 \cdot 10^{-2}$ m gelöst:
2. Aceton ($E/50$);
3. Acetol ($E/50$);
4. Dioxyaceton ($E/200$).

Sonst wie bei A.

B. Beim Vorliegen *sehr kleiner* Mengen eines Stoffes neben großen Mengen eines anderen wendet man besser *derivierte Kurven* an (siehe oben).

Es gelingt damit, folgende Gemische qualitativ und annähernd (mit ± 10 bis 15% Relativfehler bei großem Konzentrationsunterschied) quantitativ zu bestimmen:

Methylglyoxal-Acetol (1 : 50 bis 1 : 1);

Dioxyaceton-Methylglyoxal (1 : 10 bis 3 : 1);

Methylglyoxal-Milchsäurealdehyd (1 : 50 bis 1 : 1).

Bei Messungen an Milchsäurealdehyd in einem Puffer pH = 8,1 konnte als Verunreinigung Methylglyoxal neben wenig Dioxyaceton nachgewiesen werden (Abb. 9).

C. Auch durch Messung der *Stufenhöhe bei verschiedenen Temperaturen*, z. B. 0°, 30° und wieder 0° C, kann eine Trennung schwer trennbarer Gemische erwirkt werden. Wie die Einzelaufnahmen gezeigt haben, ist der Temperaturkoeffizient bei den Ketonen gering, ähnlich dem anorganischer Ionen, während er bei Aldehyden bis zu 10% pro 1° C betragen kann (Abb. 2, 4, 5, 6). Liegen alle 9 Stoffe vor, so sind bei der ersten Messung bei 0° C nur Methylglyoxal, Dioxyaceton, Brenztraubensäure und Acetol zu finden, bei 30° C nur Glycerinaldehyd und Milchsäurealdehyd. Nach raschem Abkühlen bleibt die Glycerinaldehydstufe infolge ihrer starken Hysterese noch zirka 2 Stdn. lang bestehen (Abb. 6, 7). Auf Grund von drei solchen Messungen kann der Glycerinaldehyd auf 3 bis 5 Relativprozent genau gemessen werden.

D. Auch die Messung der Stufenhöhe *bei verschiedenen Quecksilberniveaus* führt zu einer Unterscheidung zwischen Aldehyden und Ketonen. Wie aus den Einzelmessungen hervorgeht (Abb. 3, 4, 5), hängen die Stufenhöhen bei Aldehyden von der Niveauhöhe nur wenig ab, wodurch deren Kurven von denen der Ketone unterschieden werden können. Diese Meßmethode ist auch differentialpolarographisch anwendbar, womit selbst bei sonst so schwer unterscheidbaren Stoffen, wie Glycerinaldehyd und Dioxyaceton, ein Erfolg erzielt wird. Die Methode ist auch zur Trennung von Milchsäurealdehyd und Acetol sowie mit geringerer Genauigkeit bei pH > 7 für Methylglyoxal und Acetol anwendbar.

E. *Chemische Vorbehandlung* ermöglicht weitere Aufgliederungen. So kann man die Aldehyde Methylglyoxal, Milchsäurealdehyd, Glycerinaldehyd durch alkalische Vorbehandlung polarographisch unwirksam machen, z. B. durch 10 Min. langes Erwärmen der Lösung, die 0,1 m an Tetramethylammoniumhydroxyd sein soll, auf 70°. Die Differenz gegenüber einer rasch bei 0° C vorgenommenen Messung ergibt die oben genannten Stoffe. Zur Schonung des anwesenden Dioxyacetons läßt man die Stoffe besser 1 Std. bei Raumtemperatur stehen.

Verwendet man an Stelle einer alkalischen Grundlösung zur Messung einen NH_3-$(NH_4)_2SO_4$-Puffer mit pH = 9,3, der dieselbe zerstörende

Wirkung auf die drei genannten Aldehyde hat, so tritt dabei eine Reststufe auf, die auch für Dioxyaceton relativ beständig ist[4]. Da dieses im Vergleich zu Acetol eine viel höhere Stufe ergibt, ist es in Mischungen (auch wegen des Unterschiedes des H. W. Pot.) neben viel Acetol gut bestimmbar (Abb. 12).

Auch die *Kondensationsreaktion* von o-Phenylendiamin mit α-Dikarbonylverbindungen zu Chinoxalinen kann zur polarographisch-analytischen Bestimmung in der Zuckerreihe herangezogen werden. Beim Methylglyoxal ist diese Reaktion bei Raumtemperatur und einem entsprechenden Überschuß von o-Phenylendiamin nach 10 bis 15 Min. vollständig, so daß dann diese Chinoxalinstufe vermessen werden kann. Man nimmt zuerst die Gesamtkurve in ungepufferter oder auch in gepufferter neutraler Lösung auf, gibt zu je 5 ccm der Lösung 50 mg festes o-Phenylendiamin zu und mißt neuerdings. Wegen der Nähe der zweiten Sauerstoffstufe muß hier besonders sorgfältig entlüftet werden (Fehler $\pm$ 2 Relativprozent) (Abb. 10).

Die Schwierigkeit der Bestimmung von Gemischen mit *Glycerinaldehyd* ließ eine chemische Entfernung desselben nach einmaliger Vermessung unter Schonung der anderen gelösten Stoffe wünschenswert erscheinen. Da die Einwirkung von Alkali auch Milchsäurealdehyd und Methylglyoxal entfernt und Dioxyaceton angreift, ist dieser Vorgang nicht immer geeignet. Man kann aber die beiden *Triosen* Glycerinaldehyd und Dioxyaceton gemeinsam, und zwar nach saurer Umlagerung zu Methylglyoxal bestimmen. Ob die Reaktion quantitativ und eindeutig verläuft, ist noch nicht hinreichend geklärt; im Gemisch mit den übrigen Stoffen sind Störungen durchaus möglich. Durch Eichzusatz kommt man trotzdem auf folgende einfache Weise zu guten Meßergebnissen:

Die — möglichst unverdünnte — Probe wird mit einigen Tropfen konz. HCl versetzt, wobei man zur Ersparnis an dem zur Neutralisation nötigen Hydroxyd das Analysenvolumen wählt und unter Rückfluß 3 bis 4 Min. gelinde über einer Mikroflamme zum Sieden erhitzt. Nachher wird abgekühlt, in das Meßgefäß gespült und mit Tetramethylammoniumhydroxyd nahezu neutralisiert. Nach Zusatz von o-Phenylendiamin und gründlicher Entlüftung wird die Chinoxalinstufe gemessen. Behandelt man gleichlaufend eine zweite Probe unter Zugabe einer kleinen bekannten Glycerinaldehydmenge (etwa 10 bis 50% der vorher ermittelten) und mißt dort genau so, so kann man die Triosen mit $\pm$ 4% rel. erfassen. Acetol und Brenztraubensäure, ebenso schon vorhandenes Methylglyoxal, werden dabei nicht zerstört; die Beständigkeit von reinem Milchsäurealdehyd unter gleichen Bedingungen ist noch unbekannt.

V. Trennungsgang für die neun Stoffe der Abb. 13.

Allgemeines. Aus dem dargelegten Verhalten der Einzelstoffe bei physikalischen und chemischen Änderungen der polarographischen Meß-

[4] *P. Zumann*, Nature (London) **165**, 485 (1950).

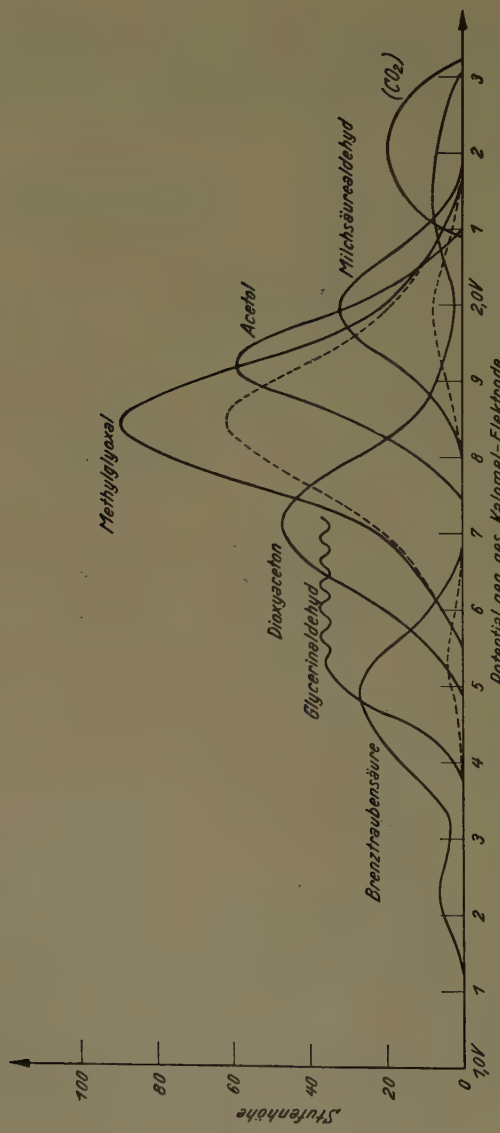


Abb. 13. Übersicht über die gegenseitige Stufenbeeinflussung in ungepufferter, neutraler $N(CH_3)_4Br$-Lösung. Stufenhöhe der Einzelstufe bei E/50 (1 mm = $2 \cdot 10^{-7}$ A), 20° C, Kapillare I, $1 \cdot 10^{-3}$ molare Lösung. (--------) = Stufenhöhe ohne den Einfluß kathodischen Alkalis aus positiverer Stufe. Darstellung der Stufen in *derivierter* Form, aber mit wahrer St. H.

bedingungen läßt sich ein *Trennungsgang* ableiten, der unter Berück-
sichtigung der meisten, beim Zuckerabbau entstehenden Spaltprodukte
eine qualitative und quantitative Trennung der Bestandteile zuläßt.
Es liegt in der Natur der polarographischen Bestimmungen, daß qualitative
und quantitative Befunde im allgemeinen aus derselben Kurve abgelesen
werden. Hier ist jedoch auch die *indirekte* Methode (Schluß aus der

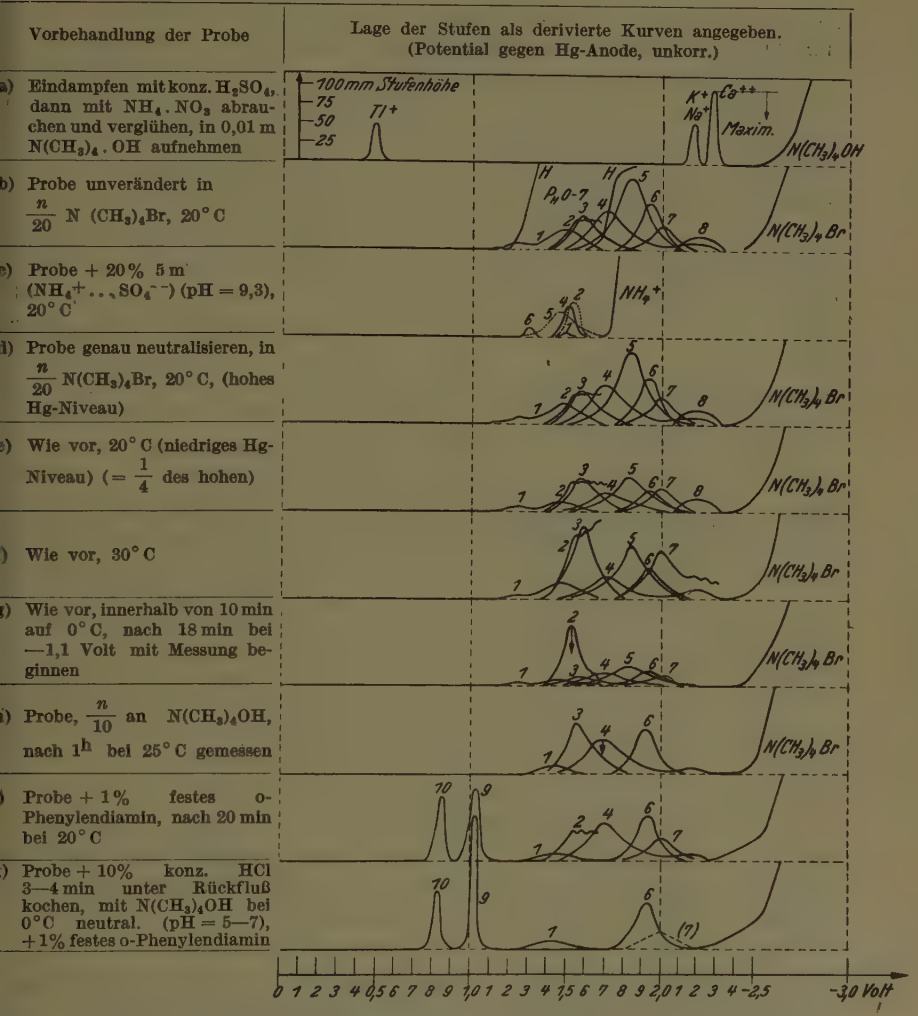

Vorbehandlung der Probe
Lage der Stufen als derivierte Kurven angegeben.
(Potential gegen Hg-Anode, unkorr.)
a) Eindampfen mit konz. H_2SO_4, dann mit $NH_4 . NO_3$ abrauchen und verglühen, in 0,01 m $N(CH_3)_4 . OH$ aufnehmen
b) Probe unverändert in $\frac{n}{20}$ N $(CH_3)_4Br$, 20° C
c) Probe + 20% 5 m $(NH_4^+ \ldots SO_4^{--})$ (pH = 9,3), 20° C
d) Probe genau neutralisieren, in $\frac{n}{20}$ $N(CH_3)_4Br$, 20° C, (hohes Hg-Niveau)
e) Wie vor, 20° C (niedriges Hg-Niveau) (= $\frac{1}{4}$ des hohen)
f) Wie vor, 30° C
g) Wie vor, innerhalb von 10 min auf 0° C, nach 18 min bei —1,1 Volt mit Messung beginnen
h) Probe, $\frac{n}{10}$ an $N(CH_3)_4OH$, nach 1^h bei 25° C gemessen
i) Probe + 1% festes o-Phenylendiamin, nach 20 min bei 20° C
k) Probe + 10% konz. HCl 3—4 min unter Rückfluß kochen, mit $N(CH_3)_4OH$ bei 0° C neutral. (pH = 5—7), + 1% festes o-Phenylendiamin
100 mm Stufenhöhe
75
50
25
Tl+
K^+
Na^+
Ca^{++}
Maxim.
$N(CH_3)_4OH$
H
P_H 0-7
$N(CH_3)_4Br$
NH_4^+
0 1 2 3 4 0,5 6 7 8 9 1,0 1 2 3 4 1,5 6 7 8 9 2,0 1 2 3 4 -2,5 -3,0 Volt

Abb. 14. Analysenschema. Stufenhöhe, angegeben für $1 \cdot 10^{-3}$ molare Lösungen, $E/50$, Kapillare I bei Meßtemperatur.

Erläuterung:
1. Brenztraubensäure,
2. Glycerinaldehyd,
3. Formaldehyd,
4. Dioxyaceton,
5. Methylglyoxal,
6. Acetol,
7. Milchsäurealdehyd,
8. Kohlendioxyd, gelöst,
9. Methylglyoxal + o-Phenylendiamin,
10. Diacetyl + o-Phenylendiamin,
11. Aceton.

Differenz zweier Messungen) angewendet worden, da die sonst erreichbare Trennschärfe zur Zergliederung der entstehenden Stufenfolge nicht ausreicht. Es ist daher nicht möglich, bei Vielstoffgemischen auf Grund *eines* Polarogramms endgültige Schlüsse zu ziehen, sondern es müssen

je nach der Natur der Mischung der vorhandenen Stoffe mehrere Aufnahmen unter veränderten Bedingungen herangezogen werden.

Der Trennungsgang nimmt auf den sehr ungünstigen Fall Rücksicht, daß *alle* betrachteten Stoffe in *gleicher* molarer Konzentration vorliegen. Ein solches 9-Stoff-Gemisch tritt sicher nicht häufig auf, so daß in der gewöhnlichen analytischen Praxis nach den Ergebnissen einer Übersichtsaufnahme die Trennung entsprechend vereinfacht werden kann.

Die Besprechung des Analysenganges erfolgt gleichlaufend mit dem gezeigten Übersichtsschema (Abb. 14). Darin ist zu jeder Vorbehandlung die entsprechende, für jeden Einzelstoff zu erwartende Kurve dargestellt. Um dabei die eintretende Störung durch Nachbarstufen gleich durch Addition der derivierten Beträge bestimmen zu können, wurde die übersichtlichere Darstellung der derivierten Kurven gewählt. Da man im normalen Falle jedoch die gewöhnlichen Stufen aufnimmt, ist der Randmaßstab hier so gewählt, daß er die *Stufenhöhe* — und nicht die weniger benötigte und leicht erreichbare Scheitelhöhe — der Stufen unter festgelegten Meßbedingungen (Kapillare, Empfindlichkeit) angibt. Auf die gegenseitige Beeinflussung der Stufenhöhe durch pH-Änderung der Kathodengrenzschicht wurde nur insofern Rücksicht genommen, als der höchste in ungepufferter Lösung beobachtete Wert im Diagramm Verwendung fand.

Vor jeder weiteren Messung ist es zweckmäßig, festzustellen, ob sich außer den organischen noch polarographisch wirksame, *anorganische* Stoffe im Gemisch befinden (siehe a, Abb. 14). Dazu werden die organischen Stoffe oxydativ zerstört und der Rückstand in Tetramethylammoniumhydroxyd vermessen.

Für eine erste *Übersichtsaufnahme* (b, Abb. 14) wird zweckmäßig wenigstens mit pH-Papier das pH der Lösung geprüft, da für pH < 2 keine der gesuchten Stufen, sondern nur die H^+-Stufe auftritt. Die Messung erfolgt nach genauer Neutralisation.

Wird trotz Neutralisation nahe an pH 7 ab $-1{,}5$ V ein Linearanstieg verzeichnet, so liegt viel *Glycerinaldehyd* vor. Mit Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Stufenhöhe wird die Messung bei 0° wiederholt. Bei entsprechend raschem Abkühlen kann der Glycerinaldehyd durch Wiederholung der Messung im fraglichen Bereich nach 20 Min. an seiner Gleichgewichtshysterese erkannt werden.

Das besprochene 9-Stoff-Gemisch liefert im Bereich von $-1{,}5$ bis -2 V natürlich keine regelmäßige Stufenfolge; die vielfachen Überlagerungen bewirken vielmehr einen mäßig steilen Anstieg mit flachen Knicken, wobei schon alle zu erwartenden H. W. Pot. in ihrer richtigen Lage zueinander vorliegen.

Bei Aufnahme in *Ammoniakpuffern* (c, Abb. 14) tritt Formaldehyd nicht und Brenztraubensäure nur bei sehr großen Konzentrationen in

Erscheinung. Man erkennt *Glycerinaldehyd* und *Methylglyoxal* an einer raschen Höhenabnahme ihrer Stufen (strichliert); Dioxyaceton an einer recht beständigen normalen Stufe und Acetol sowie Aceton (hier 5mal so groß gezeichnet) an der vergleichsweise recht unbedeutenden Stufe.

Durch Variation des Hg-Niveaus, das heißt Ausmessen des Reaktionsanteiles in der sorgfältig neutralisierten Lösung für die einzelnen Stufenabschnitte (d und e, Abb. 14), kann das Gleichbleiben der Stufenhöhe beim Glycerinaldehyd, Formaldehyd und Milchsäurealdehyd (bei Verminderung der anderen Stufen auf die Hälfte) ausgemessen werden. Für eine gute analytische Auswertung haben wir Hg-Niveaus von 35 cm als unteres und 140 cm als oberes Niveau günstig gefunden $\left(\sqrt{140} : \sqrt{35} = 2 : 1\right)$.

Bei niedrigem Niveau kann gleich der für die Unterscheidung der Aldehyde von den Ketonen charakteristische Temperaturkoeffizient ausgenützt werden (f, Abb. 14), da in der Wärme die durch die Niveauverminderung ohnehin schon zurückgedrängten Ketone relativ noch kleinere Stufen ergeben (in Abwesenheit größerer Mengen von Glycerinaldehyd kann zur Verstärkung des Unterschiedes auch bei Temperaturen bis 45° C gemessen werden).

Wie schon bei der Übersichtsmessung a angedeutet, kann hierauf die Hysterese der Gleichgewichtseinstellung des Glycerinaldehyds bei 0° C besonders gut gemessen werden (g, Abb. 14), da jetzt alle anderen Werte gleich klein neben dem des Glycerinaldehyds erscheinen.

Unter den angegebenen günstigen Bedingungen ist beim alkalischen Abbau mit Tetramethylammoniumhydroxyd nur mit einem geringen Verfall des Dioxyacetons zu rechnen (6 bis 10%), so daß aus der Differenz gegen die Messung in neutraler Lösung unter gleichen Bedingungen (h, Abb. 14) zunächst der Glycerinaldehyd, nachfolgend Dioxyaceton und Acetol aus der Kurve bestimmt werden können. Bei Anwesenheit von viel Formaldehyd kann zur Unterdrückung der durch Alkali stark vergrößerten Stufe mit $HClO_4$ wieder auf schwach alkalisch gestellt werden. Der Formaldehyd kann aber auch durch Dimedonfällung aus dem Gemisch entfernt werden[5].

Durch Zusatz von festem o-Phenylendiamin und Verrühren durch H_2-Einblasen kann nach 20 Min. mit der Messung der zu den positiven Chinoxalinstufen verschobenen Stufen des Methylglyoxals und des Diacetyls begonnen werden (i, Abb. 14).

Kleine Mengen Formaldehyd werden vom Diamin unwirksam abgebunden. Die Anwesenheit des Diamins hat nur den Nachteil, daß infolge einer Verunreinigung oder auch katalytischer Wasserstoffabscheidung schon vor dem Endanstieg ein schleifender Stromanstieg einsetzt, der den Grenzstrom

[5] *St. Wawzonek*, Organic Polarography, Anal. Chem. 22, 33 (1950).

des Acetols bei sehr kleinen Mengen des letzteren etwas verzerrt. Zur Messung darf mit Rücksicht auf die Zersetzlichkeit des Amins nicht länger als 2 bis 3 Stdn. nach dessen Zusatz gewartet werden; liegen größere Mengen Methylglyoxal vor, so ist das Abkühlen auf 0° zu vermeiden, da sonst unter Stufenverminderung Chinoxalin in schwarzbraunen Nädelchen und Büscheln im Meßgefäß auskristallisieren kann.

Die Variante der Chinoxalinfällung, in der die Triosen durch Erhitzen mit Salzsäure in Methylglyoxal übergeführt werden (k, Abb. 14), hat den Sinn, die anfänglich schwierig erschienene Ausmessung der Hysterese der Glycerinaldehydstufe zu umgehen; gleichzeitig kann so die Summe der Triosen direkt bestimmt werden. Nach den gewonnenen Erfahrungen verläuft die Reaktion mit HCl leider nicht quantitativ.

Als endgültige Kontrolle für die Richtigkeit der Messung wird die gefundene Lösungszusammensetzung durch Mischung aus bekannten Lösungen hergestellt und die Probe differentialpolarographisch vermessen. Kleine Schwankungen müssen jedoch wegen des erheblichen, zur völligen Gleichgewichtseinstellung nötigen Zeitbedarfs hingenommen werden.

Der hier gegebene Trennungsgang zur qualitativen und quantitativen Erfassung der Zuckerabbauprodukte auf polarographischem Wege stellt einen ersten Versuch vor und erhebt noch keinen Anspruch auf Vollständigkeit und große Genauigkeit. Wenn er auch in vielen Fällen durch andere analytische Methoden ergänzt werden muß, um die gefundenen Resultate noch fester zu untermauern, hat sich bei unserer schon durchgeführten analytischen Erfassung eines Teiles der Zuckerabbauprodukte jedenfalls zwischen den polarographischen Methoden und den üblichen quantitativen Bestimmungsmethoden eine ausgezeichnete Übereinstimmung ergeben. Vielversprechend erscheint auch die Kombination papierchromatographischer und polarographischer Methoden, über die wir in einer späteren Veröffentlichung berichten werden.

Experimenteller Teil.

A. Methodik der Einzelmessungen[3].

Verwendet wurde ein *Heyrovsky*-Polarograph, Modell Sargent M XII, der sowohl zur Aufnahme von derivierten Kurven mit Hilfe eines R—C-Gliedes und entsprechender Dämpfung, als auch zur differentialpolarographischen Messung ausgerüstet wurde (ähnlich der Apparatur nach *Semerano* und *Riccoboni*[6]).

Die verwendeten Kapillaren hatten folgende Konstanten:

m Nr.	mgHg/sec.	t (sec.)	H Niveauhöhe in cm	$m^{2/3} t^{1/6} = k$	$\log k$
I	5,0366	0,875	123,5	2,8736	0,458431
II	5,0827	0,844	120,0	2,8738	0,458453

(gemessen bei 20° C in $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ n KCl ohne Dämpfer, gegen Boden-Hg kurzgeschlossen).

[6] *G. Semerano* und *L. Riccoboni*, Gazz. chim. ital. **72**, 297 (1942).

Als Kation der verwendeten Grundlösungen und Puffer wurde ein *Tetraalkylammoniumion* verwendet. Die Reinigung der Salze wurde nach einem besonderen Verfahren vorgenommen. Als *Dämpfer* diente neben bekannten Substanzen erstmalig Polyvinylalkohol. Alle Messungen wurden in völliger *Abwesenheit* von *Luftsauerstoff* durchgeführt. Die Reinigung der Chemikalien erfolgte nach den bei der Polarographie üblichen Bedingungen. Als Bezugsnormale für die angegebenen Halbwellenpotentiale dienten die Stufen von *Thallium* und *Barium*[7]. Die in den Abbildungen angegebenen Wertigkeiten (n) wurden durch Vergleich der Stufenhöhen organischer Stoffe mit der Tl-Stufe errechnet. Zur Abschätzung der Diffusionskonstanten der organischen Stoffe diente die Regel von *Oeholm*[8] ($D.\ M^{1/2} \sim 7$ bei 25° C), für Thallium wurde sie aus dem Literaturwert der Wanderungsgeschwindigkeit für verd. Lösungen, $D = 2{,}00 \cdot 10^{-5}$ qcm/sec. bei 25° C errechnet[3, 9].

B. Darstellung der zur Polarographie verwendeten Präparate.

1. Methylglyoxal aus Aceton und Selendioxyd[10].

2. Dioxyaceton (III) aus Glycerin über α,α'-Glycerindichlorhydrin (I) und Dichloraceton (II).

I: Aus Glycerin[11].

II: Aus α,α'-Glycerindichlorhydrin mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure[12].

III: Aus Dichloraceton durch Umsetzung mit KOH in der Kälte[13].

3. d-Glycerinaldehyd (II) aus d-Mannit über 1,2,5,6-Diacetonmannit (I).

I: Aus d-Mannit durch Acetonieren[14].

II: Aus 1,2,5,6-Diacetonmannit durch Behandeln mit Bleitetraacetat[15].

4. Milchsäurealdehyd (III) aus Methylglyoxal (I) über Methylglyoxaldiäthylacetal (II).

I: Siehe 1.

II: Aus Methylglyoxal durch Acetalisieren mit Alkohol und Salzsäure[16].

III: Aus Methylglyoxaldiäthylacetal durch Reduktion mit Natrium und absol. Alkohol[16].

5. Acetol (II) aus Aceton über Chloraceton (I)[17].

I: Aus Aceton durch Chlorieren[17].

II: Aus Chloraceton durch Umsetzen mit Kaliumformiat[18].

6. Diacetyl aus Methyläthylketon und Isoamylnitrit[19].

---

[7] *S. M. Cantor* und *Q. P. Peniston*, J. Amer. chem. Soc. **62**, 2113 (1940).
[8] Z. physik. Chem. **50**, 309 (1905).
[9] *K. Bieber* und *G. Trümpler*, siehe *Stackelberg*, l. c., E 194, b.
[10] *H. L. Riley*, *J. F. Morton* und *M. A. C. Friend*, J. chem. Soc. London **1932**, 1875.
[11] *J. B. Conant* und *O. R. Quaile*, Org. Syntheses **2**, 29 (1922).
[12] *J. B. Conant* und *O. R. Quaile*, Org. Syntheses **2**, 13 (1922).
[13] *E. Waldmann* und *V. Prey*, Mh. Chem. **82**, 861 (1951).
[14] *E. Baer*, J. Amer. chem. Soc, **67**, 338 (1945).
[15] *H. O. L. Fischer* und *E. Baer*, Helv. chim. Acta **19**, 524 (1936).
[16] *A. Wohl* und *M. Lange*, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 3599 (1908).
[17] *P. Fritsch*, Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 597 (1893).
[18] *P. A. Levene* und *A. Walti*, Org. Syntheses **10**, 1 (1930).
[19] *O. Diels* und *E. Stephan*, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 4338 (1908).

7. Brenztraubensäure durch Destillation von Weinsäure mit Kaliumbisulfat[20].

Zusammenfassung.

Die polarographische Bestimmung folgender Zuckerabbauprodukte (Glycerinaldehyd, Dioxyaceton, Methylglyoxal, Acetol, Brenztraubensäure und Milchsäurealdehyd) wird für die betreffenden Reinstoffe und für ihre Mischungen eingehend studiert, wobei über die Aufnahme normaler Polarogramme hinaus von derivierten Kurven, von der Differentialpolarographie sowie von den Einflüssen der Temperatur und des Hg-Niveaus auf die Stufenhöhe Gebrauch gemacht wird. Es wird ein systematischer Trennungsgang für neun wichtige Stoffe beschrieben, bei dem außer den genannten Mitteln auch noch gewisse chemische Vorgänge benützt werden.

---

[20] *J. W. Hovart* und *W. A. Fräser*, Org. Syntheses **4**, 63 (1925).

Beitrag zur Bildung von p-Cymol beim Sulfitkochprozeß der Koniferenhölzer.

Von

Th. Kleinert, Lenzing, Oberösterreich.

Zellwolle Lenzing A. G., Lenzing, und Technische Hochschule Wien.

(Eingelangt am 5. Juni 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 19. Juni 1952.)

Bereits *Klason*[1] hat nachgewiesen, daß der sich aus den Abgaskondensaten der Sulfitkochung von Koniferenhölzern abscheidende ölartige Körper nicht, wie bis dahin angenommen wurde, aus Terpenen, sondern der Hauptmenge nach aus p-Cymol besteht. *Kertész*[2], *Routala* und *Pohjola*[3] sowie andere Forscher fanden, daß das Rohöl zu etwa vier Fünftel aus p-Cymol besteht und außerdem Dipenten sowie Sesquiterpene enthält. Als Ausgangsmaterial für das bei der Sulfitkochung gebildete p-Cymol können nur die Terpene der betreffenden Koniferenhölzer in Frage kommen. Da beim alkalischen Aufschluß[4] von Koniferenhölzern kein p-Cymol gebildet wird, nehmen verschiedene Forscher als Ursache der Bildung beim Sulfitkochprozeß eine dehydrierende Wirkung der schwefeligen Säure an. Beim Übergang von Bisulfit- in Thiosulfationen soll eine Oxydation von Pinen erfolgen, wobei dieses über Terpineol bzw. Terpinen in p-Cymol übergeführt werden soll. *Routala* und *Pohjola*[3] zeigten jedoch, daß Sulfitkochsäure allein, ohne Anwesenheit von Holzsubstanz, nicht imstande ist, Pinen in p-Cymol überzuführen. Die Cymolbildung muß demnach eine andere Ursache haben.

In einer vorhergehenden Arbeit[5] war gefunden worden, daß Ligninsubstanzen hydroaromatischen Körpern, wie cyclischen Alkoholen, bei der thermischen Einwirkung unter Dehydrierung Wasserstoff entziehen,

---

[1] *P. Klason*, Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 2343 (1900).

[2] *Z. Kertész*, Chemiker-Ztg. **40**, 945 (1916).

[3] *O. Routala* und *A. Pohjola*, Pappers-Trävarutidskr. (Finnland) **16**, 289 (1934); Ref. Chem. Zbl. **1934 II**, 1393.

[4] *H. Wienhaus*, Papierfabrikant **1937**, 399.

[5] *Th. Kleinert*, Mh. Chem. **83**, 218 (1952).

diese in Aromaten überführen und dabei selbst hydriert werden. Im Zusammenhang mit diesen Befunden wurde die thermische Einwirkung von Terpentinölbestandteilen, vornehmlich α-Pinen auf Ligninsubstanzen untersucht. Das Lignin wurde in Form von Lösungen, und zwar einerseits als Fichtensulfitablauge, anderseits in Form von alkoholischen Lösungen von Organosolv-Lignin[6] verwendet. Die Versuche wurden im Autoklaven mit und ohne Säurezusätzen durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß α-Pinen unter partieller Hydrierung der Ligninspaltstücke in p-Cymol übergeführt wird, das als solches abgetrennt und identifiziert bzw. nach der Sulfonierung als Bariumsalz der Sulfosäure nachgewiesen werden konnte.

Bei Anwesenheit von stärkeren anorganischen oder organischen Säuren erfolgt die p-Cymolbildung bereits bei Temperaturen zwischen 120 und 150° C, bei Anwesenheit von Säuren jedoch erst bei wesentlich über 200° C liegenden Temperaturen. Die Wasserstoffübertragung von Terpenen auf Ligninsubstanzen bei thermischer Einwirkung ist H-Ionenabhängig, wie dies bereits für Hydroaromaten[5] festgestellt worden ist. Es steht dies auch mit dem Befund[7] in Einklang, daß die Wasserstoffionenkonzentration die Geschwindigkeit der katalytischen Hydrierung des Benzols und seiner Homologen stark beeinflußt. Die starke pH-Abhängigkeit der dehydrierenden Wirkung der Ligninsubstanzen ist dementsprechend auch die wesentliche Ursache, daß beim stark sauren Sulfitaufschluß von Koniferenhölzern eine Dehydrierung der Terpene unter p-Cymolbildung erfolgt, dagegen beim alkalischen Aufschluß die Terpene als solche erhalten bleiben und nicht in p-Cymol umgewandelt werden.

Zusammenfassung.

Die p-Cymolbildung beim Sulfitkochprozeß von Koniferenhölzern ist die Folge einer durch die Wasserstoffionen der Kochsäure begünstigten Dehydrierung der in den Hölzern enthaltenen Terpene, wobei die Ligninsubstanzen in der Aufschlußflüssigkeit die Rolle der Wasserstoffakzeptoren spielen.

---

[6] *Th. Kleinert* und *K. v. Tayenthal*, Z. angew. Chem. **44**, 788 (1931); D. R. P. 532741.

[7] *B. Foresti*, Chem. Zbl. **1940 II**, 744.

Bemerkung zu der Arbeit von E. Hayek, Th. Rehner und A. Frank: Halogenide des zwei- und dreiwertigen Thoriums.

Von

P. W. Schenk.

Aus dem Zentrallaboratorium der Kali-Chemie A. G., Hannover.

(Eingelangt am 6. Juni 1952. Vorzulegen in der Sitzung am 16. Okt. 1952.)

Am Schluß der in der Überschrift genannten Arbeit[1] nehmen *Hayek*, *Rehner* und *Frank* im Anschluß an die von ihnen mitgeteilte Darstellung niederwertiger Thoriumverbindungen Stellung zur Aktinidentheorie der Transurane und deren Einordnung ins Periodensystem der Elemente. Sie erheben hierbei die Forderung, daß aus dem System „möglichst alle bestehenden Analogien herausgelesen werden können, anderseits die Gefahr von Fehlschlüssen möglichst vermieden wird" und fahren dann fort: „Das letztere ist z. B. bei der Anordnung der Lanthanide in c-Gruppen 1 bis 7 nach *Schenk*[2] nicht der Fall, welche daher unzweckmäßig erscheint."

Diese von *Hayek*, *Rehner* und *Frank* als unzweckmäßig abgelehnte Anordnung unterscheidet sich von der altbewährten Form des Periodensystems nach *Mendelejew* lediglich dadurch, daß die bisher mit dem Lanthan zusammengefaßten und daher als Lanthaniden bezeichneten Elemente 58 bis 71 nicht mehr wie bisher als samt und sonders an diese Stelle gehörige Elemente mit einer Fußnote unter das System geschrieben sind, sondern im System selbst in 2 Reihen von je 7 Elementen zwischen Lanthan und Hafnium entsprechend den 7 Gruppen des Systems ihre Plätze in den den Haupt- und Nebengruppen entsprechenden c-Gruppen ihre Plätze finden. Das System enthält dann wie bisher in den Hauptgruppen — hier a-Gruppen genannt — die Elemente, bei denen die s- und p-Elektronenniveaus aufgefüllt werden, in den b-Gruppen die „Übergangselemente", bei denen die d-Elektronenschalen ausgebaut werden, und die c-Gruppen enthalten die Lanthaniden und Aktiniden, bei denen

[1] *E. Hayek, Th. Rehner*, und *A. Frank*, Mh. Chem. **82**, 575 (1951).

[2] *P. W. Schenk*, Österr. Chemiker-Ztg. **50**, 52 (1949); Angew. Chem. **63**, 141 (1951).

die f-Elektronenniveaus aufgefüllt werden. Diese Einordnung der Lanthaniden ergibt zwanglos die aus den Untersuchungen *Klemms* und seiner Schüler[3] sowie *Jantschs*[4] und seiner Mitarbeiter bekannte Periodizität der Lanthaniden, wobei sich mancherlei Parallelen zwischen den Eigenschaften dieser Elemente und den Eigenschaften der Elemente der a- und b-Gruppen — Farbe der Ionen und Wertigkeitswechsel z. B. — erkennen lassen. Wie aus der Kritik *Hayeks* weiter hervorgeht, richtet sich diese offenbar gar nicht gegen die Zuordnung der Lanthaniden zu den Gruppen 1 bis 7 des Periodensystems. Im Gegenteil, er wünscht diese durch eine entsprechende Bezifferung in seinem Vorschlag, den er an die Stelle des meinigen setzt, ausdrücklich hervorzuheben, so daß z. B. Ce als zur Gruppe 4 und Np zur Gruppe 7 gehörig erkennbar wird! Damit aber ist doch wenigstens bezüglich der Lanthaniden sein Vorschlag mit dem meinigen praktisch identisch, denn ob man eine in einen Text gehörige Einschiebung in Paranthese (hier also als „c-Gruppen") direkt in den Text oder als Fußnote darunter schreibt, ist doch allenfalls eine Stilfrage, aber keine prinzipielle. Auf keinen Fall aber kann man aus der einen oder anderen Schreibweise irgendwelche divergierenden Schlüsse ziehen! Soweit die Kritik *Hayeks* also die Einordnung der Lanthaniden betrifft, ist sie gegenstandslos.

Abweichend von meinem Vorschlag bleibt demnach allein *Hayeks* Einordnung der Aktiniden. Hier schlägt er vor, das System wie bisher bis zum Uran weiterzuführen und erst die auf das Uran folgenden Elemente in die Nebentabelle unter die Lanthaniden zu schreiben, so daß z. B. Americium als Homologes des Europiums erscheint. Mein Vorschlag geht dahin, die Aktiniden unter die Lanthaniden in die entsprechenden c-Gruppen zu schreiben, womit dann z. B. Americium in II c unter Europium und Ytterbium, Np in VII c unter Pm und Er seinen Platz findet Uran erscheint in VI c unter Neodym und Holmium, wobei jedoch seine Beziehungen zu den übrigen Elementen der 6. Gruppe auch weiterhin erkennbar bleiben. Daß das Element Uran ein Element der 6. Gruppe ist, darüber bestehen für den Chemiker keine Zweifel. Daß es jedoch kein Homologes des Wolframs ist, darauf haben *R. Nast* und *T. von Krakkay*[5] erst neuerdings in einer kritischen Zusammenstellung der chemischen und physikalischen Eigenschaften dieses Elements im Vergleich zu denen seiner „Homologen" eindringlich hingewiesen. So schließen sich z. B. Dichte und Schmelzpunkt nicht denen seiner „Homologen" an (Tabelle 1). Dasselbe gilt für die Farbe der Anionen

[3] *W. Klemm*, Z. anorg. allg. Chem. **184**, 345 (1929); **187**, 29 (1930); **209**, 321 (1932).

[4] *G. Jantsch*, Z. anorg. allg. Chem. **212**, 67 (1933); **216**, 75, 80 (1933).

[5] *R. Nast* und *T. von Krakkay*, Fortschritte der chemischen Forschung, Bd. 2, S. 514. Berlin: Springer-Verlag. 1952. Siehe auch *Hollemann-Wiberg*, Bd. 29, S. 501, Aufl. 1951.

und die Tendenz zur Bildung von Iso- und Heteropolysäuren. Weiter sollte man das Vorkommen des Urans mit seinen „Homologen" Molybdän und Wolfram erwarten, man findet es aber zusammen mit Thorium und den seltenen Erden. Chrom, Molybdän und Wolfram bilden sehr stabile, edelgasähnliche Hexacarbonyle mit zum Wolfram steigender Bildungstendenz. Uran jedoch bildet keine solchen. Ebenso verfehlt wäre der Schluß auf die Eigenschaften des Urancarbids aus den Eigenschaften der Carbide der „Homologen" Wolfram, Molybdän und Chrom.

Tabelle 1.

Metall	Dichte	Schmp. °C
Cr.....	6,9	1920
Mo.....	10,2	2622
W.....	19,3	3380
U.....	18,9	1090

Alle drei Carbide sind legierungsartig, sehr hart und chemisch indifferent, während das UC_2 „salzartig" und schon von Wasser leicht zu Kohlenwasserstoffen hydrolysierbar ist. Diese Auswahl allein genügt vollauf, um darzutun, daß der Vorschlag von *Hayek*, *Rehner* und *Frank* ihrer eingangs zitierten Forderung einer Vermeidung von Fehlschlüssen in keiner Weise gerecht wird, wohingegen aus der von mir vorgeschlagenen Einordnung des Urans in Gruppe 6 c einerseits Eigenschaften der 6. Gruppe zu erwarten sind, anderseits aber die Zugehörigkeit zur c-Gruppe eine einfache Extrapolation aus den Eigenschaften der b-Gruppe ausschließt und Eigenschaften erwarten läßt, die man auch bei den Lanthaniden findet („salzartiges" Carbid, ein Hydrid analog denen der Lanthaniden u. a.). Analoges gilt entsprechend auch für Thorium und Protaktinium. Daß eine jede Systematik in Grenzfällen gewisse Härten hat, liegt in der Natur selbst begründet. Dennoch will es mir scheinen, daß der von mir gemachte Vorschlag im Vergleich zu zahlreichen anderen am wenigsten bisher Bewährtes preisgibt und doch soweit als irgend möglich vorhandenen Analogien Ausdruck verleiht und die Gefahr von Fehlschlüssen weitgehend ausschaltet. Seine besonderen Vorzüge sind:

1. Einordnung der Lanthaniden in der *Klemm*schen Systematik.

2. Einordnung der Aktiniden unter Erhaltung der Gruppenzugehörigkeit von Thorium, Protaktinium und Uran, wobei erkennbar ist, daß letztere Elemente nicht einfach die Homologen von Hf, Ta und W sind.

3. Verteilung der Elemente auf die einzelnen Gruppen auf Grund des Atombaus.

Zum Schluß mag erwähnt sein, daß ähnliche Erwägungen wie die meinen auch *J. D. Clark*[6] sowie *L. H. Acera*[7], zwar später, aber unabhängig von mir zu dem gleichen Einteilungsprinzip in a-, b- und c-Gruppen auf Grund des Atombaus geführt haben.

[6] *J. D. Clark*, Science (New York), **111**, 661 (1950).

[7] *L. H. Acera*, Met. y Elektr. (Madrid) **15**, 36 (1951).

Neue Beiträge zur Chemie und Physiologie der konjugiert-ungesättigten Fettsäuren.

II. Mitteilung: Physiologisch-chemische und physiologische Problemstellungen.

Von

K. L. Zirm und E. Schauenstein.

Aus dem Forschungslaboratorium der Lannacher Heilmittel G. m. b. H., Lannach/Steiermark, und dem Institut für Theoretische und Physikalische Chemie der Universität Graz.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 9. Mai 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juni 1952.)

Die in der Natur vorkommenden Fette sind von sehr verschiedener Zusammensetzung; die jeweils im Fett enthaltenen Mengen an verschiedenen Fettsäuren charakterisieren nicht nur die physikalischen und chemischen Eigenschaften, sondern bestimmen auch die Möglichkeit ihrer Verwertung im Organismus. Die meisten der natürlich vorkommenden Fettsäuren zählen zu den für die Ernährung wichtigsten Energiespendern, sie haben keine bisher bekannte spezifische Aufgabe. Nur die essentiellen Fettsäuren, zu welchen wir die Linol-, Linolen- und Arachidonsäure rechnen, erscheinen in einem ausgezeichneten Maße lebensnotwendig. Diese Fettsäuren mit isolierten Doppelbindungen, von welchen die Linolsäure 2, die Linolensäure 3 und endlich die Arachidonsäure 4 Doppelbindungen hat, sind für den normalen Lebensablauf des Säugetieres unbedingt erforderlich.

Bereits im Jahre 1927 machten *H. M. Evans* und *G. O. Burr*[1] die Beobachtung, daß Mangelerscheinungen auftreten, wenn man Ratten bei fettarmer Kost hält. Eine große Zahl von Untersuchungen, so von *G. O. Burr* und *M. M. Burr*[2], verweisen auf schwere Stoffwechselstörungen, wie Wachstumsstillstand, Laktationshemmung und Nierenschäden, welche sich als Folgeerscheinungen fettarmer Kost zeigten. Weiters möchten wir kurz

---

[1] *H. M. Evans* und *G. O. Burr*, Proc. Soc. Biol. Med. **25**, 41 (1927).
[2] *G. O. Burr* und *M. M. Burr*, J. biol. Chemistry **82**, 345 (1929).

auf die entscheidenden Versuche und Arbeiten von *F. Grandel*[3], *Hume* und Mitarbeiter[4], wie *A. E. Hansen*[5] hinweisen. Letzterer Autor führte die ersten Versuche am Menschen durch und stellte fest, daß nach Verabreichung von ungesättigten Fettsäuren bei hautkranken Kindern die Jodzahl im Serum anstieg.

In welchem besonderen Maße die essentiellen Fettsäuren in den Organen vorkommen, geben uns Untersuchungen von *L. W. Bruce* und *F. B. Shorland*[6] wieder. Auf Grund dieser Arbeiten, welche an der Pferdeleber durchgeführt wurden, ergab sich, daß die gesättigten Fettsäuren von relativ untergeordneter Bedeutung sind, während die ungesättigten Säuren und im besonderen die der C_{18}-Reihe weitaus im Vordergrund stehen. Sehr aufschlußreich sind die Feststellungen dieser beiden Autoren, daß die C_{18}-ungesättigten Fettsäuren der Pferdeleber zum weitaus größten Teil Linol- und Linolensäure sind, während nur ein Drittel der vorhandenen ungesättigten C_{18}-Säuren als Ölsäure errechnet wurde.

Wir wissen, daß gerade die Linol- und Linolensäure für den normalen Stoffwechsel erforderlich sind und daß bei fettfreier Kost Versuchstiere, wie z. B. Ratten, sehr bald an charakteristischen Veränderungen der Pfötchen und des Schwanzes erkranken. Die Tiere weisen bald schwere innere Störungen auf, trinken auffallend viel Wasser und gehen gewöhnlich an den Nierenveränderungen, welche mit Hämaturie einhergehen, zugrunde. Zusammenfassend berichtet in letzter Zeit *H. P. Fiedler*[7] über die Bedeutung der ungesättigten Fettsäuren für den Stoffwechsel.

R. Holman und Mitarbeiter[8] zeigten in sehr schönen Tierexperimenten, daß die durch Monate fettfrei ernährten Ratten sich durch Linolsäurefütterung bald völlig erholten. Aber auch die Linolen- und Arachidonsäure, als Äthylester verfüttert, bessern den schweren Krankheitszustand der Versuchstiere bald. Die Wirkung der Linolsäure bei diesen Versuchen war immer von besonderem Eindruck. *R. Holman* kommt zu dem Schluß, daß streng genommen nur die Linolsäure als die essentielle Fettsäure zu bezeichnen ist. Nur sie allein erfüllt von den pflanzlichen Fettsäuren alle Funktionen einer essentiellen.

Von besonderem Interesse sind für uns die Feststellungen dieses Autors bezüglich der Verfütterung konjugierter Linolsäure bei monatelang fettfrei ernährten Ratten. Er konnte im Gegensatz zu den ausgezeichneten Erfolgen bei der Verabreichung der isolierten Linolsäure bei der konjugierten Form keine Besserung des schweren Krankheitsbildes feststellen. Ja, es verschlechterte sich der Zustand der Versuchstiere zusehends, das Wachstum war weiter gehemmt, der letzte Fettvorrat der Organe ging verloren und die Tiere gingen an dem fortschreitenden Fettmangel zugrunde.

---

[3] *F. Grandel*, Fette u. Seifen **46**, 150 (1939).

[4] *E. Hume, L. Nunn, J. McLean* und *H. Smith*, Biochemic. J. **32**, 2162 (1938).

[5] *A. E. Hansen*, Proc. Soc. Biol. Med. **31**, 160 (1933).

[6] *L. W. Bruce* und *F. B. Shorland*, Nature (London) **167**, 236 (1951).

[7] *H. P. Fiedler*, Arzneimittelforschg. **2**, 23 (1952).

[8] *R. T. Holman* und *G. O. Burr*, Arch. Biochem. **19**, 474 (1948). — *R. T. Holman*, Symposium on Biol. Significance of Lipids, Robert Gould Res. Fndn. 1950. — *J. G. Rieckehoff, R. T. Holman* und *G. O. Burr*, Arch. Biochem. **20**, 331 (1949). — *C. Widmer* und *R. T. Holman*, Arch. Biochem. **25**, 1 (1950). — *R. T. Holman*, Fette u. Seifen **53**, 332 (1951).

Die von *R. Holman* festgestellte grundsätzliche Unterschiedlichkeit in der Stoffwechselwirkung der isolierten und konjugierten Form der Linolsäure weist darauf hin, daß der konjugierten Form im Stoffwechselgeschehen eine prinzipiell andere Bedeutung zukommt.

Wir haben in ausgedehnten Untersuchungen gemeinsam mit *A. Musger*[9] den Gehalt des menschlichen Blutes an konjugiert-ungesättigten Fettsäuren untersucht. Die als Spender des Nüchternblutes herangezogenen Menschen wählten wir sorgfältig aus, so daß nur klinisch Gesunde zu den Untersuchungen herangezogen wurden, wobei wir in besonderem Maße auf eventuelle Störungen im Leber- und Fettstoffwechsel achteten. Wir konnten feststellen, daß die im Blutserum vorhandenen Mengen an konjugierten Dienen, konjugierten Trienen und konjugierten Tetraenen innerhalb einer geringen Schwankungsbreite konstante Nüchternwerte vorstellen, welche den Charakter eines Blutspiegels haben.

Tabelle 1.

Serum-gesamtfett mg%:	Gesamt-cholesterin mg%:	Serumjod-zahl	mg% konjugiert-ungesättigter		
			Diene	Triene	Tetraene
319	222	101	5,0	1,3	0,8
467	216	100	5,6	1,7	0,8
330	220	103	5,1	1,3	0,9
508	200	102	5,1	—	—
368	240	112	4,9	1,1	—
364	228	108	5,7	1,3	0,8
640	280	100	5,7	1,1	—
406	244	104	5,8	1,4	0,8
724	276	95	5,7	1,3	—
270	228	107	5,9	—	—
401	232	112	5,4	1,2	0,9
366	184	106	4,8	—	—

Die Tabelle 1 gibt einen Teil der Untersuchungsbefunde von insgesamt 34 klinisch Gesunden wieder. Die Serum-Nüchternwerte konjugiert-ungesättigter Fettsäuren dieser Reihe beim Gesunden zeigen, daß der Blutspiegel mit großer Konstanz eingehalten wird. Die Streuung der Werte konjugierter Diene betrug $\pm$ 0,5 mg% und ist damit etwa doppelt so groß als der apparative Meßfehler. Die von uns gefundenen Mittelwerte im Nüchternserum gesunder Menschen sind:

Konjugiert-ungesättigte Diene 5,4 mg%;
konjugiert-ungesättigte Triene 1,3 mg%;
konjugiert-ungesättigte Tetraene 0,8 mg%.

[9] *A. Musger, K. L. Zirm* und *E. Schauenstein*, Hautarzt **3**, 170 (1952).

Versuchsmethodik.

Nach der Nüchternentnahme des Blutes aus der Cubitalvene wurde baldmöglichst das Serum abgetrennt und zentrifugiert. 9 ccm Serum wurden mit 141 ccm Alkohol : Äther (3 : 1) langsam unter Schütteln versetzt und kurz bis zum Aufkochen erwärmt. Nach dem Stehen durch $1^1/_2$ Stdn. wurde filtriert.

20 ccm Filtrat, welche 1,2 ccm Serum entsprechen, wurden vorsichtig bis zur Trockene am Wasserbad abgedampft und mit Petroläther (30 bis 50°) das Serumfett durch mehrmalige Behandlung extrahiert und in ein Wiegekölbchen filtriert. Nach dem Abdampfen des Petroläthers wurde 24 Stdn. lang über NaOH im Exsikkator getrocknet.

Die Auswaage ergibt unter Berücksichtigung der Serumausgangsmenge nach Abzug des Gesamtcholesterinwertes den Serumfettgehalt.

Die Bestimmung des Cholesterins erfolgte nach der Methode von *Schoenheimer-Sperry*[10], nach einer Modifikation von *F. F. Foldes* und *B. C. Wilson*[11].

Zur Bestimmung der Jodzahl bedienten wir uns der Methode nach *W. Trappe*[12], einer für Mikromengen in biologischen Substraten modifizierten Methode nach *H. P. Kaufmann*.

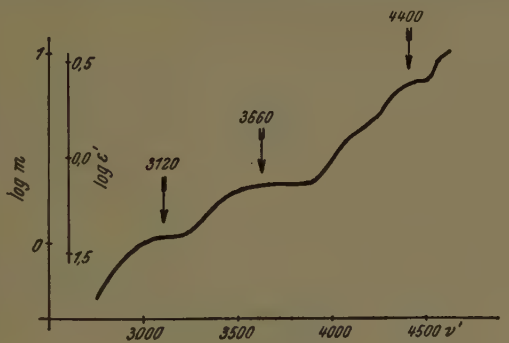


Abb. 1.

Zur Bestimmung der Konjuene im Serum dampften wir 80 ccm Filtrat, entsprechend 4,8 ccm Serum, am Wasserbad vorsichtig unter Stickstoff, welcher durch eine alkalische Pyrrogallollösung und Schwefelsäure gereinigt wurde, ein. Nach dem Verdampfen des Alkohol-Äther-Gemisches wurde der Rückstand sofort in 5 ccm optisch reinem Heptan aufgenommen. Diese Lösung wurde nun spektrographiert, wobei sich Kurven vom Typ der Abb. 1 ergaben. Als Grundlage für die Berechnung des Prozentgehaltes an konjugierten Systemen dienten die Extinktionskoeffizienten von 9,11-Linolsäure, Eläostearinsäure und Parinarsäure. Die derart ermittelten Prozentwerte beruhen somit auf der Annahme, daß es sich auch im Serum um konjugierte Fettsäuren der C_{18}-Reihe handelt. Der maximale apparative Meßfehler betrug $\pm$ 3 bis 5% der angegebenen Werte *(E. Schauenstein*[13]*)*.

Die gefundenen Werte konjugierter Fettsäuresysteme im Blut geben naturgemäß noch keinen Aufschluß über das physiologische Verhalten dieser Fettsäuren im Stoffwechselgeschehen. Deshalb untersuchten wir das Verhalten des Fettspektrums im Blut bei Belastungen. Zunächst wurden Belastungskurven mit Olivenöl (30 g) durchgeführt. Wie zu

---

[10] *R. Schoenheimer* und *W. M. Sperry*, J. biol. Chemistry **32**, 745 (1934).
[11] *F. F. Foldes* und *B. C. Wilson*, Analytical Chem. **22**, 1210 (1950).
[12] *W. Trappe*, Biochem. Z. **296**, 180 (1938).
[13] *E. Schauenstein*, Österr. Chemiker-Ztg. (1952), im Druck.

erwarten, blieben nach oraler Verabreichung die Werte des Serumspiegels an konjugierten Fettsäuresystemen völlig unverändert. Die Abb. 2 veranschaulicht das Verhältnis während eines solchen Versuches.

Die Belastungskurven mit Leinöl ergaben ein deutlich differentes Bild. Das für unsere Versuche verwandte Öl enthielt 0,3% konjugiert-

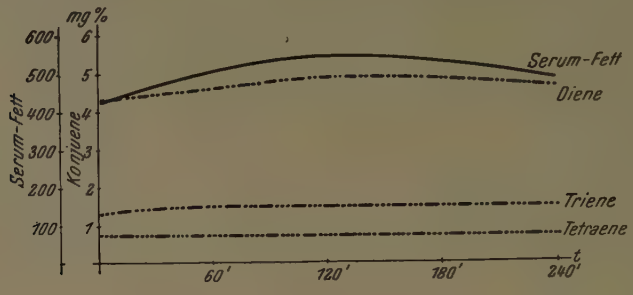


Abb. 2.

ungesättigte Diene. Die Abb. 3 gibt die Ergebnisse von 2 Belastungskurven nach Oleum Lini (30 g) beim gesunden Menschen wieder. Es erscheint uns beim Vergleich dieser Belastungskurven bemerkenswert,

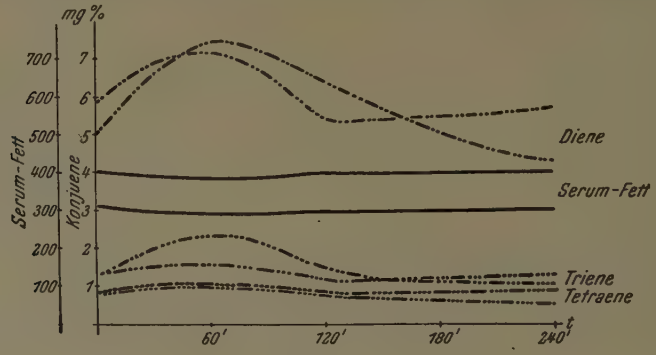


Abb. 3.

daß einerseits das Gesamtfett des Blutes nach Olivenöl deutlich ansteigt, nach 2 Stdn. das Maximum erreicht, um nach 4 Stdn. wieder abzusinken. Im Gegensatz dazu steigt der Gesamtfettgehalt des Blutes nach Belastung mit Leinöl nicht an, während die konjugiert-ungesättigten Diene, Triene und Tetraene deutlich ansteigen, um nach 4 Stdn. den Nüchternspiegel wieder sicher zu erreichen.

In der Folgezeit haben wir eine große Zahl von Belastungskurven am Gesunden durchgeführt, wobei wir uns eines Öles bedienten, welches in 30 g Leinöl 1 g konjugiert-ungesättigte Fettsäuren enthielt. Eine Be-

lastungskurve dieser Art gibt Abb. 4 wieder, aus welcher hervorgeht, daß sowohl die Diene wie auch die Triene beim Gesunden deutlich ansteigen, um nach ungefähr 2 Stdn. das Maximum zu erreichen, während die Werte des Gesamtfettgehaltes des Serums in der ganzen Zeit nahezu unverändert blieben.

Während die isoliert-ungesättigten Fettsäuren essentielle Bestandteile des kalorischen Stoffwechsels sind, ohne welche ein normaler Ablauf des biologischen Geschehens nicht denkbar ist, verhalten sich die konjugiert-ungesättigten Fettsäuren völlig anders. Sie zeigen einen exakten Blutspiegel, welcher beim Gesunden mit nur geringer Streuung eingehalten wird und können, wie es scheint, in den Energiestoffwechsel

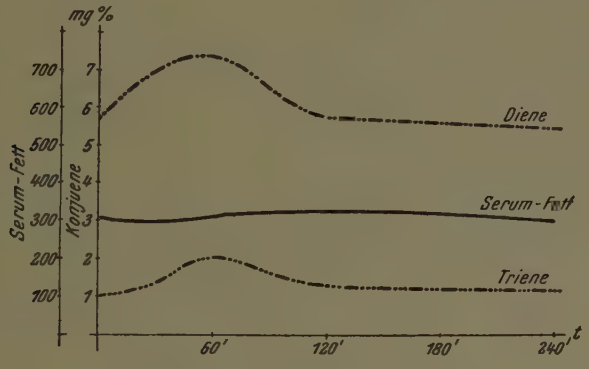


Abb. 4.

selbst nicht eingreifen. Es war daher zu erwarten, daß auch der Nüchternspiegel bei pathologischer Stoffwechsellage für die konjugiert-ungesättigten Fettsäuren im Vergleich zum Normalspiegel ein anderer ist. So konnten wir in gemeinsamen Untersuchungen mit *A. Musger* (l. c.) feststellen, daß bei der Psoriasis der Blutspiegel häufig deutlich herabgesetzt ist. Es ist bemerkenswert, daß bei dieser Erkrankung mit der therapeutischen Verabreichung von Konzentraten konjugiert-ungesättigter Fettsäuren der C_{18}-Reihe gute Heilungserfolge erzielt werden.

In weiterer Verfolgung krankheitsbedingter Schwankungen des Serumspiegels konjugiert-ungesättigter Fettsäuren haben wir in Zusammenarbeit mit *H. Axenfeld* sowohl bei Nüchternwerten als auch bei Belastungen mit einem Gramm konjugierter Fettsäuren der C_{18}-Reihe charakteristische Veränderungen feststellen können. Diese beziehen sich vor allem auf Untersuchungen bei Hepatopathien, Blut- und Stoffwechselkrankheiten. Über die Ergebnisse wird in Kürze an anderer Stelle berichtet werden.

Es kann als sicher angenommen werden, daß die essentiellen Fettsäuren vom Säugetierkörper nicht gebildet werden, sondern durch die

Nahrung aufgenommen werden müssen. In diesem Sinne dienen wohl die isolierten Fettsäuren als Vorstufe der konjugiert-ungesättigten Systeme. Es ist anzunehmen, daß der Organismus in der Lage ist, die Isomerisation durchzuführen. *H. O. Kunkel*[14] konnte feststellen, daß in vitro Methyllinolat in gepufferter Lösung als Emulsion von Lipoxydasen bei ausreichender Belüftung und 20° konjugiert wird. Wir glauben, daß möglicherweise in der Haut die Konjugation der isoliert-ungesättigten Fettsäuren erfolgt, wenn auch der Konjuengehalt des Blutes bei Hepatopathien vermuten läßt, daß die Bildung konjugierter Fettsäuren aus isolierten in diesem Organ stattfinden könnte. Es bleibt auf jeden Fall bemerkenswert, daß, selbst wenn in der Haut die Bildung konjugierter Fettsäuren nicht erfolgen sollte, diese im Hautorgan beim Lichtschutz gegen ultraviolette Strahlen von besonderer Bedeutung zu sein scheinen. Wir konnten feststellen, daß konjugierte Triene als Konzentrat selbst als Film von ungefähr 0,05 mm auf die Haut aufgetragen, ein außerordentlich wirksamer Schutz gegen die erythemerzeugenden Strahlen sind.

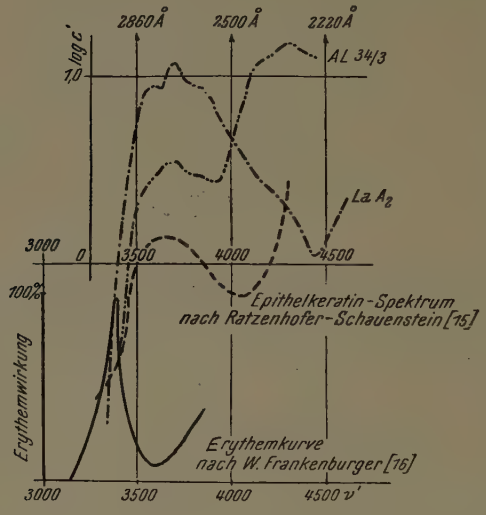


Abb. 5.

Abb. 5 läßt dies auch verständlich erscheinen. Man entnimmt zunächst aus dieser, daß das Absorptionsmaximum der konjugierten Triene (LaA 2 siehe Abb. 5) fast genau bei der gleichen Wellenzahl liegt (3670 ν') wie das des Epithelkeratins (3620 ν'), das auf dessen Tyrosin- bzw. Tryptophangehalt zurückgeht. Die Absorptionskurve AL 34/3 der Abb. 5 entspricht einem Gemisch konjugierter Diene und Triene.

Nachdem nun die Anwesenheit konjugierter Triene in der menschlichen Haut in gemeinsamen Untersuchungen mit *A. Musger* sichergestellt werden konnte, kann man sagen, daß sowohl die Triene wie das Keratin infolge der gleichen Maximumslage ihrer Absorption an dem Zustandekommen des Erythemminimums bei 3700 ν' beteiligt sind. Auf Grund

[14] *H. O. Kunkel*, Arch. Biochem. **30**, 306 (1951).

[15] *M. Ratzenhofer, E. Schauenstein* und *W. Berndt*, Z. Biol. **104**, 384 (1951).

[16] *W. Frankenburger*, Naturwiss. **21**, 116 (1933).

der Absorption konjugierter Triene und des Keratins versteht man ohne weiteres das rapide Absinken der Erythemwirkung des Lichtes ab 3400 ν', deren Minimum bei 3600 ν' liegt, sowie schließlich den Wiederanstieg ab 3700 ν', der durch das Absorptionsminimum bei zirka 400 ν' des Keratins bedingt ist.

Mit Hilfe eines dünnen Filmes konjugierter Triene auf der Haut ist selbst nach einer Bestrahlung von 10 Min. Dauer bei einer Entfernung von 25 cm mit einer 300-W-Quarzlampe kein Erythem feststellbar, was Abb. 6 anschaulich wiedergibt. Während durch eine Blende im Feld eins und drei der Rückenhaut bei einem Film von Paraffinöl ein starkes Erythem nach 12 Stdn. bestand, zeigt Feld zwei unter dem Film konjugierter Triene keinerlei Hautveränderung.

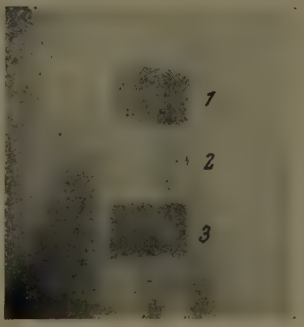


Abb. 6.

Es wäre denkbar, daß ein verschiedener Gehalt an konjugierten Trienen in der Haut ursächlich mit der Empfindlichkeit dieser gegen das kurzwellige Licht in Zusammenhang zu bringen ist. Auch die jahreszeitlich verschiedene Empfindlichkeit des Hautorgans könnte mit diesem Umstand zusammenhängen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß im menschlichen Nüchternserum ein konstanter Spiegel konjugierter Fettsäuren besteht. Bei Belastungsversuchen mit Olivenöl blieb der Blutspiegel an Konjuenen unverändert. Stoffwechselgesunde zeigen nach peroraler Belastung mit konjugierten Fettsäuren einen charakteristischen Anstieg dieser Systeme. Auf die Bedeutung konjugierter Fettsäuren im Stoffwechsel Gesunder und Kranker wurde hingewiesen. Die Filterung erythemerzeugender Strahlen des Ultravioletts durch konjugierte Triene wurde beschrieben und diskutiert.

Über das Verhalten von Fichtenholz und Lignin bei thermischer Behandlung mit Wasser*.

Von

K. Kratzl und H. Silbernagel.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 30. April 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Mai 1952.)

In der vorangegangenen Mitteilung[1] wurde über einen wasserlöslichen Anteil von Fichtenholz (W. H.) berichtet. Es konnte gezeigt werden, daß durch mehrmaliges Auskochen vorextrahierten Holzes bei normalem Druck im Gegensatz zur Ansicht von *F. Schütz* und *P. Sarten*[2] aromatische Ligninanteile in Lösung gehen. Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit werden weitere Beweise gegen diese Ansicht erbracht, sowie das Verhalten des Holzes bei längerer Einwirkung des Wassers und bei verschiedenem pH untersucht. Im zweiten Teil werden Reaktionen des Holzes und des Lignins bei der Einwirkung höherer Temperaturen beschrieben.

I. Teil.

Darstellung der Extrakte.

Vorextraktion. Da für analytische Untersuchungen des Holzes eine Entharzung durchzuführen ist, untersuchten wir zunächst, ob bei der Entharzung mit Benzol-Aceton 1 : 1 Lignin oder ligninähnliche Substanzen in Lösung gehen. Bei der Extraktion mit Benzol-Alkohol 1 : 1

* Der Österreichischen Gesellschaft für Holzforschung sei für die Bereitstellung der Mittel zur Durchführung dieser Arbeit bestens gedankt.

[1] *K. Kratzl*, Internat. Holzmarkt. Mitt. d. Österr. Ges. f. Holzforschung, Bd. II, 135 (1950).

[2] *F. Schütz*, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 703 (1942). — *F. Schütz* und *P. Sarten*, Celulosechemie **21**, 35 (1943); **22**, 1 (1944). — *F. Schütz*, Angew. Chem. **56**, 179 (1943). — *F. Schütz* und *P. Sarten*, ebenda **60**, 115 (1948). — Siehe auch *F. Reiff* und *H. Haas*, ebenda **61**, 210 (1949).

werden nach den Untersuchungen von *Chastaignet*[3] kleine Mengen Lignin gelöst, die dem „ungeformten" Lignin *Freudenbergs* entsprechen.

Tabelle 1.

Substanz	Asche %	Wasser %	Ausbeute %	Methoxyl %	Pentosan %	Lignin % (Klason)	Methoxyl d. Lignins %	Vanillin %	i	j	k
Fichtenholz	0,3	9,0	—	5,0	7,4	28,7	15,3	8,0	—	—	28,0
I	5,8	8,7	2,7	5,8	10,9	26,8	14,4	9,8	3,6	3,3	39,0
II	4,0	7,4	3,5	4,8	20,9	21,4	14,4	7,1	3,6	3,0	35,1
III	45,5	7,5	2,4	3,7	9,3	22,2	10,5	5,6	2,0	1,7	36,8
	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k

Alle in der Tabelle 1 angegebenen Werte sind auf absolut trockene und aschefreie Substanz bezogen.

Fichtenholz: Ist entharztes, zur Extraktion mit Wasser verwendetes, fein gemahlenes Fichtenholz. Diese Werte sind zum Vergleich aufgenommen.

Substanz I: Wurde durch 5maliges, je 2stündiges Auskochen des harzfreien Holzes und Abdampfen des Wassers bei 20° erhalten (pH des Extraktes 4,5).

Substanz II: Wurde in gleicher Weise, aber durch je $4^1/_2$stündiges Auskochen des Holzes gewonnen (pH des Extraktes 4,5).

Substanz III: Wurde durch 5maliges, je 2stündiges Auskochen des entharzten Holzes, aber nach Zusatz von Bariumkarbonat erhalten (pH 7 bis 8).

Die Spalten a bis k geben Durchschnittswerte von Parallelbestimmungen wieder.

Spalte a: Asche = Glührückstand, in Zeile 4 (Substanz III) durch Anwesenheit von Bariumsalzen besonders hoch.

Spalte b: Der Wassergehalt wurde durch Trocknen im Vakuum bei 65° über Phosphorpentoxyd ermittelt.

Spalte c: Gibt die Gesamtausbeute aller mit Wasser extrahierten Substanz an.

Spalte d: Der Methoxylgehalt (siehe experimenteller Teil).

Spalte e: Pentosanbestimmung (siehe experimenteller Teil).

Spalte f: Enthält die Werte der Säureligninbestimmung nach *Klason*. Schon in der vorangegangenen Mitteilung[1] wurde darauf hingewiesen, daß die Säureligninbestimmung nur eine recht ungenaue Angabe liefert. Durch die Anwesenheit großer Mengen kondensationsfähiger Substanz können leicht Irrtümer entstehen. Auch enthalten die wäßrigen Extrakte beträchtliche Mengen Stickstoff (bis 0,65%), die bisher nicht beobachtet wurden[4]. Bei 0,65% N wären etwa 4% Proteinkörper bzw. deren hydrolytische Abbauprodukte im W. H. enthalten. Ein beachtlicher Anteil des N (0,45%) findet sich im Lignin wieder, so daß wir bei der Säureligninbestimmung vor ähn-

[3] *J. Castaignet*, Mém. serv. chim. état **34**, 255 (1948); Chem. Abstr. **44**, 528 (1950).

[4] *S. I. Aronovsky* und *R. A. Gortner*, Ind. Eng. Chem. **22**, 264 (1930).

lichen Schwierigkeiten stehen wie bei der Erfassung der Ligningehalte protoplasmatischer Gewebe[5].

Spalte g: Gibt den Methoxylgehalt des in Spalte f erhaltenen Schwefelsäurelignins an.

Spalte h: Gibt die beim oxydativen Abbau[6] gefundene Menge Vanillin, bezogen auf die Menge der jeweils zum Abbau verwendeten Substanz, an.

Spalte i: Hier wird das Gesamtmethoxyl des zur Bereitung des Extrakts dienenden Materials als Bezugszahl gewählt. Die Zahlen geben an, wieviel von dem Gesamtmethoxyl des Holzes bei den jeweiligen Extraktionsbedingungen in den Trockenrückständen wieder gefunden wird.

Der Methoxylgehalt des Holzes setzt sich nach der bisherigen Ansicht[7] aus dem Methoxyl des Lignins und dem der Kohlehydrate zusammen, wobei letztere allerdings nur etwa ein Zehntel des Gesamtmethoxyls enthalten sollen. *A. v. Wacek* hingegen ist auf Grund seiner neueren Arbeiten[8] der Ansicht, daß das Methoxyl des Holzes wahrscheinlich weitaus zum größten Teil dem Lignin zuzuordnen ist. Wie wir im folgenden zeigen, ist in diesem wäßrigen Extrakt jener Anteil an methoxylhaltiger Substanz angereichert, der mit Säure *kein* unlösliches Lignin ergibt (Protolignin I *Waceks*?).

Spalte j: Verbindet die Vanillinausbeute der Menge des Holzes, aus welchem der gesamte zum Abbau verwendete Extrakt gewonnen wurde (100%), mit der Vanillinausbeute, die aus dem einzelnen Extrakt zu erhalten ist.

Spalte k: Hier wurde der aus den Extrakten erhältliche Vanillingehalt mit dem Ligningehalt des Holzes (28,7% Lignin mit 15,3% Methoxyl) in Beziehung gebracht. Die Zahlen geben somit an, in welcher Ausbeute sich dieses „Normallignin" des Holzes in den einzelnen Extrakten zu Vanillin abbauen läßt. Zur Berechnung wurde das *Klason*-Lignin der Spalte f auf den Methoxylgehalt von 15,3% reduziert und die in Spalte h erhaltene Vanillinausbeute darauf bezogen. Daraus geht hervor, daß die in den Extrakten vorhandenen Lignine sich in besserer Ausbeute zu Vanillin abbauen lassen als das Lignin des Holzes.

Harz: Das aus der Vorextraktion stammende Harz wurde in einer Ausbeute von 1,73% mit einem Methoxylgehalt von 1,85% erhalten. Es ließ sich bei der Oxydation zu 3,1% Vanillin abbauen. Berechnet auf den Methoxylgehalt des Holzes sind 0,7% dieses Methoxyls in die Harzfraktion übergegangen. Beziehen wir die Vanillinausbeute, die aus dem Harz zu erhalten ist, auf die Vanillinausbeute aus der zugehörigen Holzmenge, so erhalten wir 0,67%. Hier können allerdings auch Lignane anwesend sein, die beim Abbau Vanillin ergeben[9].

---

[5] *K. Kratzl*, Exper. **4**, 110 (1948). — *K. Kratzl* und *H. Eibl*, Internat. Holzmarkt. Mitt. d. Österr. Ges. f. Holzforschung **3**, 77 (1951).

[6] *K. Freudenberg, W. Lautsch* und *E. Engler*, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 167 (1940).

[7] *E. Hägglund*, Chemistry of wood, S. 138, 285. New York: Acad. Press inc. Publ. 1951.

[8] *A. Wacek* und *D. Schroth*, Mh. Chem. **81**, 1151 (1950); Papier **4**, 410 (1950); Holz als Roh- u. Werkstoff **1**, 7 (1951).

[9] *B. Leopold* und *Inga-Lill Malmström*, Acta chem. Scand. **5**, 936 (1951).

Diskussion der Ergebnisse.

Bei allen Extrakten werden aromatische Ligninanteile gelöst. Eine längere Kochdauer scheint kaum einen Einfluß auf die Menge des ausgelösten Lignins zu haben, dafür steigt aber in Übereinstimmung mit den bisherigen Erfahrungen[4, 10] die Menge der Kohlehydrate an. Auch im annähernd neutralen Medium werden Lignin-Kohlehydratkomplexe gelöst. Alle ausgelösten Lignine lassen sich in guter Ausbeute zu Vanillin abbauen.

Säurelignin im W. H.

Schon bei der Bestimmung des Schwefelsäurelignins[1] war uns aufgefallen, daß das Lignin des W. H. eine größere Tendenz hat, bei Säurebehandlung in Lösung zu bleiben, als das Lignin des Holzes selbst. Bestimmt man den Methoxylgehalt des W. H. und den des daraus erhältlichen Schwefelsäurelignins *(Klason)*, so ergibt sich ein beträchtlicher Fehlbetrag. So erhält man z. B. aus dem W. H. mit 4,95% Methoxyl (3,2% Asche und 8,65% Wasser) mit 72%iger Schwefelsäure nur 23,0% Lignin mit 14,35% Methoxyl. Das im Lignin gefundene Methoxyl betrug 3,3%. Es fehlen daher 1,65% auf die ursprünglich vorhandenen 4,95%.

Die schon erwähnten Versuche *A. Waceks*[8] zeigten, daß sich auch beim Holz selbst ein Fehlbetrag von 5,5% des Methoxyls ergibt, der Ligninanteilen zuzuordnen ist, die durch Säure nicht gefällt werden (Protolignin I). Im W. H. beträgt dieser Fehlbetrag 30 bis 33% des Gesamtmethoxyls des W. H. Wir isolierten deshalb diesen löslichen Körper, indem wir das Filtrat der *Klason*schen Ligninbestimmung mit $BaCO_3$ neutralisierten und durch Verdampfen des Wassers bei Zimmertemp. einen Zuckersirup erhielten, der noch 1,06% Methoxyl enthielt. Daraus ist ersichtlich, daß bei dieser Aufarbeitung noch 0,5% Methoxyl, also fast 12% des gesamten Methoxyls verlorengegangen waren. Einen Verlust an Methoxyl bei solchen Bilanzen hatte *K. Storch*[11] beobachtet, der in Filtraten von Ligninbestimmungen *(Klason)* 5 bis 9% Methanol nachweisen konnte. Außerdem kann man annehmen, daß im W. H. auch pektinartige Substanzen angereichert sind. Die im Zuckersirup befindliche methoxylhaltige Substanz gibt ein typisches „Ligninspektrum" im Ultraviolett, was aber, wie die folgenden Versuche zeigen, nur ein Hinweis auf das Vorhandensein eines aromatischen Ligninkörpers ist. Der oxydative Abbau ergab aber nur Spuren von Vanillin (0,06%), so daß die Frage nach der Zuordnung dieses Körpers zum Lignin noch offensteht.

---

[10] *A. J. Corey* und *O. Maass*, Canad. J. Res., Sect. B **13**, 288 (1935). — *H. Wolf. Sohn*, Ber. dtsch. chem. Ges. **82**, 230 (1931). — Siehe auch *L. E. Wise*, Wood chemistry, S. 762—770. New York: Reinhold Publ. Corp. 1946.

[11] *K. Storch*, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 2367 (1935).

UV-Absorptionsspektra.

Wie schon oben erwähnt und namentlich aus den Versuchen *W. Sohns*[12] hervorgeht, liefert das UV-Spektrum bei Anwesenheit von Zuckern und Säure kein exaktes Kriterium für aromatisches Lignin. Wir unterwarfen das W. H. einer kurzen qualitativen Untersuchung in dieser Richtung, nachdem wir uns schon auf chemischem Wege durch oxydativen Abbau des darin befindlichen Lignins von der aromatischen Natur überzeugt hatten.

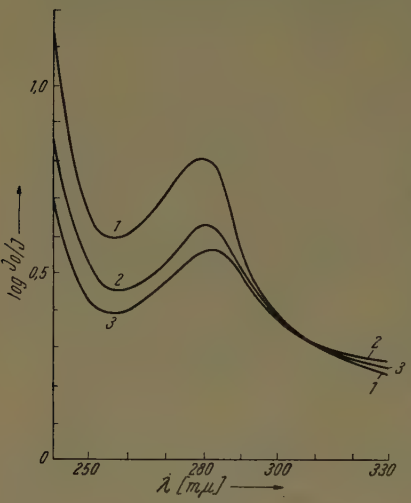


Abb. 1.
1: Wäßriger Extrakt aus Fichtenholz (150 g pro Liter, 2 Stdn. bei 100°) 1:10 verd.
2: 1 nach 10 Min. Einwirkung 3,6% HCl.
3: Wie 2, nach 90 Min.

K. Freudenberg[13] hatte in einer kurzen Notiz darauf hingewiesen, daß bei ähnlichen Extrakten aus Buchenholz ein für aromatische Substanzen charakteristisches Spektrum zu beobachten ist.

Der von uns frisch hergestellte Fichtenholzextrakt (pH 4 bis 5) zeigte ein typisches Ligninspektrum. Wir setzten zunächst HCl zu und beobachteten den Verlauf der Spektren nach bestimmten Zeiten der Einwirkung.

Eine Änderung der Lage des Maximums bzw. Minimums tritt nicht ein. Sollte nach *F. Schütz* und *P. Sarten*[2] der aromatische Körper bei Säureeinwirkung erst gebildet werden, so müßte eine Verschiebung von den kurzwelligen Absorptionsbereichen der Zucker gegen dieses Maximum von 2800 Å hin eintreten. Dies ist aber nicht der Fall. Der Kurvenverlauf ist gleichartig, nur nimmt die Extinktion ab, da während der Hydrolyse unlösliche Säureligninkörper ausfallen.

Von den neutralen Extrakten (Substanz III) wurde gleichfalls ein UV-Absorptionsspektrum aufgenommen. Hier zeigte sich ein anderer Verlauf der Kurve: das scharfe Maximum ist verschwunden und wird durch eine breite Stufe ersetzt.

Um zu sehen, ob diese Änderung der Kurve vielleicht eine reversible, vom pH-Wert abhängige Erscheinung ist (Salz- bzw. Ionenbildung), wurde die Lösung vom pH 7 bis 8 mit CH_3COOH auf pH 4,3 gebracht und nochmals spektrographiert, wobei sich das Spektrum nicht änderte.

[12] *A. W. Sohn*, Papier **4**, 379 (1950).
[13] *K. Freudenberg*, Cellulosechemie **22**, 117 (1944); Angew. Chem. **60**, 125 (1948).

Aus dem Verlauf des UV-Spektrums bei so komplexen Gemischen, wie sie diese Extrakte darstellen, auf konstitutionelle Feinheiten zu schließen, erscheint uns nicht angebracht. Dies zeigten besonders die folgenden Versuche mit d-Arabinose. Wir kochten diesen Zucker bei dem pH der Extraktion des Holzes (4,5 eingestellt mit 1%iger Essigsäure). Den gleichen Versuch führten wir unter Zusatz von $BaCO_3$ durch (2 Stdn. bei pH 7 bis 8). Schon äußerlich unterschieden sich die beiden Lösungen, da die schwach alkalisch gekochte Zuckerlösung gelb wurde. Beide zeigten ein breites Maximum bei 2800 Å, aber einen namentlich im kurzwelligen Bereich anderen Verlauf, wobei die Extinktion des sauer behandelten Zuckers wesentlich kleiner ist. Die Kritik *W. Sohns*[12] erfährt durch die Resultate dieser Versuche eine Bestätigung; demnach kann die Absorption bei 2800 Å für Lignin nicht als charakteristisch gelten, da auch kondensationsfähige Zucker, bei verschiedenem pH behandelt, ähnliche Absorptionserscheinungen aufweisen[14, 15, 16]. Diese zunächst qualitativen Versuche lassen noch keinen Schluß auf die Höhe der Extinktion, also auf die Menge der absorbierenden Substanz zu. Es läßt sich aber namentlich über die saure Kochung des Holzes sagen, daß das Lignin eine wesentlich stärkere Absorption zeigt als der entsprechend vorbehandelte Zucker. Aus diesem Grunde ist es wahrscheinlich, daß die starke Absorption des W. H. bei normaler Kochung durch Umwandlungsprodukte der Zucker allein nicht bedingt wird. Einen weiteren Hinweis auf die aromatische Natur der im W. H. befindlichen Ligninanteile durch physikalisch-chemische Untersuchungen ergaben Aufnahmen der Absorption im Ultrarot, über die wir bereits berichtet haben[17].

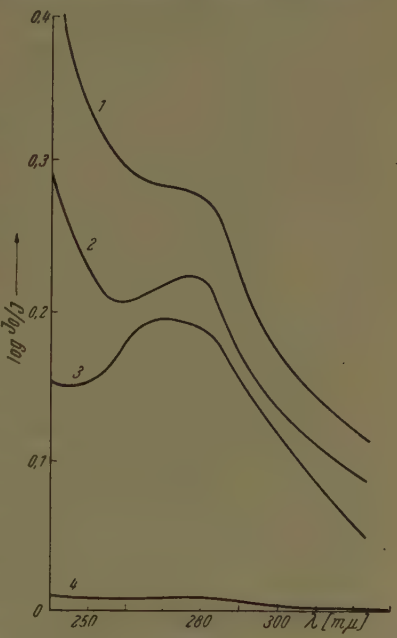


Abb. 2.
1: Wäßriger Fichtenholzextrakt, bei pH 7—9, durch 2stündiges Kochen (4 g Holz pro Liter).
2: Wie 1, aber bei pH 4,5 gewonnen.
3: Arabinose wie 1 behandelt (0,25 g pro Liter).
4: Arabinose nach 2 Stdn. Kochen bei pH 4,5 (0,25 g pro Liter).

[14] *E. Pacsu* und *L. A. Hiller*, J. Amer. chem. Soc. **70**, 523 (1948).
[15] *B. L. Scallett* und *I. H. Gardner*, J. Amer. chem. Soc. **67**, 1934 (1945).
[16] *Bhagot Singh*, *G. R. Dean* und *Sidney M. Cantor*, J. Amer. chem. Soc. **70**, 517 (1948).
[17] *K. Kratzl* und *H. Tschamler*, Mh. Chem. **83**, 786 (1952).

II. Teil.

Die *Behandlung des Holzes mit Wasser bei höherer Temperatur* spielt bei vielen technischen Prozessen eine Rolle. In letzter Zeit hat sich besonders *R. O. Runkel* und Mitarb.[18] mit dem Problem der Erhitzung des Holzes ohne Zusatz von Wasser beschäftigt. Wir erhitzten extrahiertes Fichtenholzmehl nach *F. Schütz* und *P. Sarten*[2] durch 20 Stdn. mit Wasser auf bestimmte Temperaturen, um das Verhalten des Lignins bei diesen Bedingungen zu studieren. Die Resultate dieser Untersuchungen sind mit Arbeiten *R. O. Runkels* nicht direkt zu vergleichen, stellen aber unserer Meinung nach eine Ergänzung dar. *F. Schütz* und *P. Sarten*[2] beobachteten, daß durch Wasserbehandlung bei 150° die Ligninausbeute bei Buchenholz um 250% ansteigt. Wenn aus Zuckern bei dieser Behandlung ein dem nativen Lignin ähnlicher Körper entstünde, müßte nach oxydativem Abbau die Vanillinausbeute beträchtlich zunehmen. Unsere Versuche zeigten jedoch, daß dies nicht der Fall ist, die Vanillinausbeute sinkt mit Erhöhung der Temperatur rasch ab. Um sowohl gelöstes, als auch unlösliches Lignin zu erfassen, haben wir folgende Versuchsbedingung gewählt:

5 g mit Benzol-Aceton entharztes Fichtenholzmehl wurden im Rührautoklaven mit 400 ccm Wasser 20 Stdn. auf die entsprechende Temperatur erhitzt, dann wurde das Reaktionsprodukt mit Natronlauge auf 2 n Alkalität eingestellt (8% NaOH), 12 bis 13 ccm Nitrobenzol hinzugefügt und bei 165° 3 Stdn. oxydiert. Die Aufarbeitung erfolgte in üblicher Weise (siehe exper. Teil), wobei von jedem anfallenden Reaktionsprodukt eine Methoxylbestimmung durchgeführt wurde, um einen Überblick über das Verhalten der Ligninabbauprodukte zu erhalten. Namentlich die nach dem Ansäuern der alkalischen Lösung anfallenden Phenole enthalten bei steigender Temperatur große Mengen Methoxyl. Diese „polymeren Phenolkörper" nehmen der Menge nach mit steigender Reaktionstemperatur zu, so daß bei 200° 45% des gesamten Methoxyls in ihnen aufscheinen. Die Vanillinausbeute aus dem Gesamtumsatz sinkt in entsprechendem Maße.

Die ausgezogene Kurve (Abb. 3) gibt das Methoxyl des Vanillins, die gestrichelte das Methoxyl des „polymeren Phenolkörpers" in Prozent des ursprünglich im Holz vorhandenen Methoxyls wieder.

Bei 200° erhält man nur noch ungefähr ein Siebentel, also etwa 15 bis 17% des aus unbehandeltem Holz erhältlichen Vanillins. Der nicht mehr zu Vanillin abbaufähige Phenolkörper enthält 10mal soviel Methoxyl als das Vanillin. Daraus ist zu schließen, daß bei dieser thermischen Behandlung des Holzes mit Wasser eine *Kondensation des Lignins* eintritt.

[18] *R. O. H. Runkel* und *K. D. Wilke*, Holz als Roh- u. Werkstoff 9, 260 (1951).

Dieser „polymere Phenolkörper" enthält allerdings wechselnde Mengen von Stickstoff (2 bis 3%), so daß größere Mengen der Reduktionsprodukte des Nitrobenzols (Oxyazobenzol usw.) hier mitgefällt werden. Ob eine wirkliche Reaktion des durch die thermische Vorbehandlung „aktivierten" Lignins mit diesen Reduktionsprodukten eintritt, soll noch untersucht werden. Eine alkalische Schmelze dieser „polymeren Phenolkörper", die wir in gleicher Weise auch beim unveränderten Holz bzw. Lignin durchführten (Ausbeute 7% Protokatechusäure), ergab nur etwa 0,2 bis 0,5% Protokatechusäure, so daß wahrscheinlich das Lignin eine Selbstkondensation erleidet.

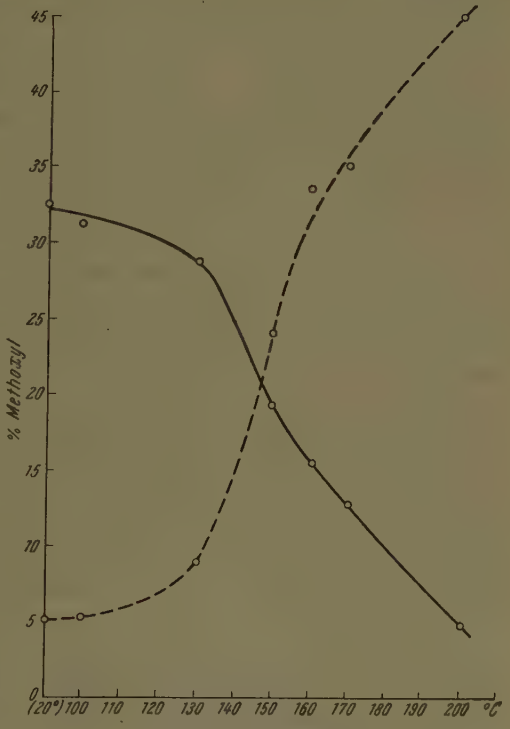


Abb. 3.

Sollte keine Sekundärkondensation des „aktivierten" Lignins mit den Reduktionsprodukten des Nitrobenzols die Ursache dieser Erscheinung sein, was, wie oben angeführt, unwahrscheinlich ist und durch weitere Oxydationsversuche ohne Nitrobenzol untersucht werden soll, dann verhält sich das Lignin ähnlich einem vorkondensierten Phenoplast, der im Verlaufe der thermischen Behandlung allmählich durchhärtet, was mit unserer Auffassung von der biologischen Struktur[5, 19] des nativen Lignins übereinstimmt.

Zum Vergleich haben wir Coniferylaldehyd als Modellsubstanz herangezogen. Er gibt beim oxydat. Abbau 64% Vanillin, somit werden in diesen 74,9% des Gesamtmethoxyls erfaßt. Wird dieser Aldehyd durch 0 Stdn. bei 200° mit Wasser behandelt, so sinkt die Vanillinausbeute auf 48,8%, das sind 57,2% des Gesamtmethoxyls. Coniferylaldehyd

[19] *K. Kratzl*, Österr. Chemiker-Ztg. **49**, 170 (1948).

erleidet somit bei dieser Wasserbehandlung nur in geringem Ausmaß eine Kondensation.

Bei unseren Bedingungen findet sicher ein intensiver hydrolytischer Abbau der Kohlehydrate statt. Es war nun die Frage zu beantworten, ob diese Abbauprodukte der Zucker (Furfurol usw.) mit Lignin kondensieren, oder ob auch das Lignin allein die Fähigkeit besitzt, in so starkem Maß eine Kondensation zu erleiden. Um diese Frage zu entscheiden, haben wir

1. dem Holz 30% d-Arabinose vor der Kochung zugesetzt. Wie die vorangegangenen Versuche unter Zuhilfenahme der UV-Spektren zeigen, wird d-Arabinose bei sehr milden Bedingungen umgewandelt.

2. Haben wir weitgehend kohlehydratfreies HCl-Lignin (Methoxylgehalt 15,3%) bei gleichem pH in gleicher Weise erhitzt und

3. haben wir das gleiche Lignin ohne Wasser thermisch behandelt.

Bei den Versuchen 2 und 3 wurde die extremste Bedingung von 200° bei 20 Stdn. Versuchsdauer gewählt. Bei 1 wurde die Vorbehandlung bei 150° 20 Stdn. durchgeführt. Die nachfolgende Oxydation zeigt eine weitgehende Übereinstimmung der Befunde untereinander und mit denen des vorbehandelten Holzes.

Der Arabinosezusatz ändert die Vanillinausbeute fast nicht. Lignin mit und ohne Wasser thermisch behandelt, gibt 18,7% und 15,5% des aus dem Lignin im unbehandelten Holz erhältlichen Vanillins. Das Holz hatte unter gleichen Bedingungen mit Wasser einen Abfall der Vanillinausbeute auf 15% ergeben. Auch beim isolierten Lignin wird der polymere Phenolkörper erhalten, der zum Hauptträger des Methoxyls geworden ist.

Das Lignin muß durch die thermische Behandlung genügend „aktiv" geworden sein, um diese Kondensation zu erleiden. Bemerkenswert ist daß diese Kondensation des Lignins, wie aus Abb. 3. hervorgeht, bei 20stündiger Behandlung ab 130° erst richtig einsetzt, um dann von 140 bis 160° rasch anzusteigen. Dabei wollen wir keineswegs behaupten daß die Umwandlung der Holzpolyosen namentlich bei technischen Prozessen, besonders bei der Erhitzung des Holzes ohne Wasser, keine Rolle spielt, wie es *R. O. Runkel*[18] gezeigt hatte. Im Gegenteil, bei den dort angeführten kurzzeitigen thermischen Behandlungen erleidet das Lignin obige Kondensation noch nicht, was auch aus dem folgenden Versuch ersichtlich ist.

Oxydation eines „Solid-Staypak".

A. J. Stamm hatte uns ein im Forest Products Laboratory (Madison) hergestelltes „*Solid Staypak*" aus Birkenholz für unsere Versuche zur Verfügung gestellt. Die Herstellung dieses Produktes erfolgt durch

kurzzeitiges Erhitzen auf hohe Temperaturen[20], dabei tritt eine sehr starke Volumskontraktion ein, die beim untersuchten Produkt 58% ausmachte. Wir unterwarfen dieses Produkt so wie das unveränderte Holz, aus dem dieses Staypak erzeugt wurde, der vergleichenden Oxydation nach *K. Freudenberg*[6].

Der Methoxylgehalt der Hölzer betrug 5,43 und 5,46%. Das Gemisch Syringaaldehyd-Vanillin (als m-Nitrobenzhydrazon) wurde nicht getrennt. Das Birkenholz ergab 15,4% krist. Hydrazone, das Staypak 15,8%. Die Resultate zeigen, daß bei den Bedingungen der technischen Darstellung dieser Kunsthölzer der oben aufgeführte Effekt, nämlich das Absinken der Vanillin- und Syringaaldehydausbeuten noch nicht auftritt. Allerdings haben wir keine Vergleichsversuche, da die vorhergegangenen Untersuchungen am Fichtenholz durchgeführt wurden, Versuche an Harthölzern aber erst im Stadium der Planung stehen.

Es ließ sich somit zeigen, daß kurze, aber intensive thermische Behandlung das Lignin im Holzverband noch nicht so umformt, daß seine Grundstruktur geändert wird. Hier können wohl im Sinne *R. O. Runkels* die Veränderungen der Hemizellulosen oder Reaktionen der Seitenkette des Lignins die ausschlaggebende Rolle spielen.

Weiters ist bemerkenswert, daß Fichtenholz in der üblichen Weise, aber *ohne Wasser*, 20 Stdn. auf 200° erhitzt, ein Absinken der Vanillinausbeute auf nur 46% der des unbehandelten Holzes zeigt, also wesentlich weniger als das System Holz-Wasser oder das isolierte Lignin, mit und ohne Wasser. Das könnte man sich so erklären, daß die Zellwand (das System Kohlehydrat-Lignin) einen gewissen Schutz auf das kondensationsfähige Lignin ausübt. Wird dieser Schutz, sei es durch milde Hydrolyse (Wasserkochung), sei es durch intensive (Darstellung des Säurelignins) gelöst, so tritt diese Kondensation in verstärktem Maße auf. Diese Erscheinungen wären somit ein experimenteller Hinweis auf das so oft diskutierte Problem einer „Ligninaktivierung“[21]. Ob bei den technischen Versuchsbedingungen der Faserplattenherstellung (Asplund, Masonite) solche Vorgänge in Betracht zu ziehen sind, sollen unsere weiteren Versuche zeigen. In der folgenden Abb. 4 (S. 1032) sind diese Verhältnisse graphisch wiedergegeben.

Die Rubriken 1 bis 6 beziehen sich auf Fichtenholz, die von 7 bis 12 auf isoliertes HCl-Lignin. Die *karrierten* Teile betreffen den Methoxylgehalt des Vanillins, berechnet auf das im ursprünglichen Produkt vorhandene Methoxyl, während die *schraffiert* dargestellte Rubrik den Methoxylgehalt des „polymeren Phenolkörpers“, berechnet auf das

[20] *A. J. Stamm*, Modern Plastics Enzyclopedia, S. 725. 1948. — *A. J. Stamm, H. K. Burr* und *A. A. Kline*, Forest Products Labor. Madison Report Nr. R 1621.

[21] *R. O. H. Runkel*, Holz als Roh- u. Werkstoff 9, 41 (1951).

im ursprünglichen Produkt vorhandene Methoxyl, wiedergibt. 1 und 2 stellt unbehandeltes Fichtenholz, 7 und 8 unbehandeltes HCl-Lignin aus Fichtenholz dar. Die Behandlungstemperatur war immer 200° (20 Stdn.), bei 3 und 4 sowie bei 9 und 10 mit Wasser, bei 5 und 6 sowie bei 11 und 12 ohne Wasserzusatz.

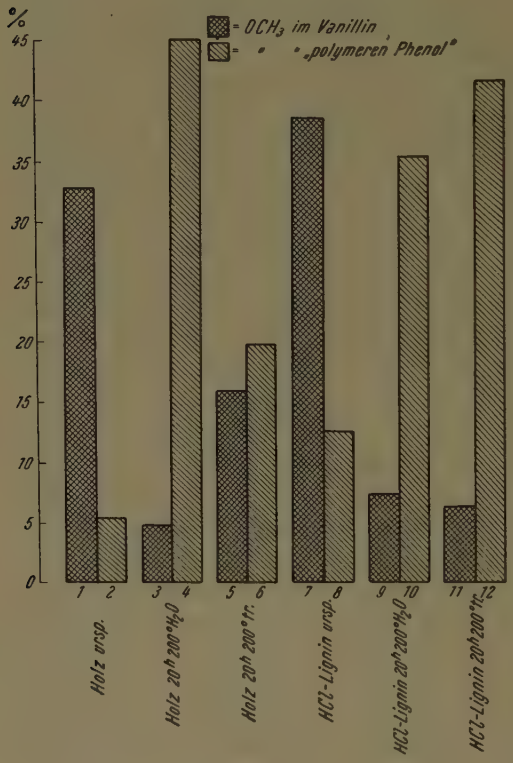


Abb. 4.

Experimenteller Teil.

Vorextraktion. 330 g fein gemahlenes Fichtenholz wurden in lufttrockenem Zustand 24 Stdn. mit einem Gemisch Benzol-Aceton 1:1 in der *Soxhlet*-Apparatur extrahiert. Nach Abdampfen des Lösungsmittels hinterblieb ein harziger Rückstand von 1,73% mit 1,85% Methoxyl. Das Harz zeigte die Farbreaktionen des Fichtenholzes. Der oxydative Abbau[6] ergab 3,09% Vanillin.

Darstellung des wäßrigen Holzextraktes (W. H.). Diese so erhaltene Menge vorextrahierten Materials wurde mit 2 l dest. Wasser 2 Stdn. gekocht, heiß filtriert, der Filtrierrückstand noch 4mal mit je 2 l dest. Wasser ausgekocht und die vereinigten Filtrate, insgesamt etwa 10 l, im Vak. bei 20 bis 30° zur Trockene eingedampft.

Pentosanbestimmung nach Tollens. Es wurde die von *Kullgren-Tyden* modifizierte Destillationsmethode von *Chalmot-Tollens*[22] verwendet, das Furfurol aber dann nach *Unger* und *Jäger*[23] mit Barbitursäure gefällt. Es wurden Substanzeinwaagen von etwa 1 g verwendet und im übrigen die Bedingungen der angegebenen Literatur streng eingehalten.

Methoxylbestimmungen. Die Methoxylbestimmungen wurden in der üblichen Weise nach *Zeisel-Vieböck* durchgeführt.

Säureligninbestimmungen. Die Ligninbestimmungen erfolgten in der von *Klason* angegebenen und von *Hägglund* modifizierten Weise[24].

---

[22] *G. d. Chalmot* und *B. Tollens*, Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, 3579 (1891).

[23] *R. Sieber*, Die chemisch-technischen Untersuchungsmethoden der Zellstoff- und Papierindustrie, S. 58ff. Berlin: Springer-Verlag. 1943.

[24] Siehe auch *E. Hägglund*, Holzchemie, S. 225. Leipzig: Akad. Verlagsgesellschaft. 1939.

Aufarbeitung des bei der Ligninbestimmung in wäßriger Lösung verbliebenen Ligninkörpers.

Das bei Säureligninbestimmung anfallende Filtrat wurde in der Wärme mit Bariumkarbonat neutralisiert, vom Bariumsulfat abfiltriert, letzteres nochmals mit Wasser ausgekocht, wieder filtriert und die vereinigten Filtrate im Vak. bei 20 bis 30° eingeengt. Der so erhaltene Sirup wurde zu Methoxylbestimmungen, zu oxydativem Abbau und zur UV-Spektroskopie verwendet. Beispielsweise wurde aus 4 g W. H. (I) 3,259 g Sirup, erhalten der einen Methoxylgehalt von 1,31% aufwies.

Oxydativer Abbau von Fichtenholz und Willstätter-Lignin.

Vorbehandlung. Es wurde nicht nur Fichtenholz und Lignin oxydativ abgebaut, sondern auch deren Reaktionsprodukte bei Erhitzen mit oder ohne Wasser auf Temperaturen bis 200°. Zu diesem Zweck wurden 5 g entharztes, lufttrockenes Fichtenholz oder 1 g Lignin im Bronzerührautoklaven durch 20 Stdn. mit 400 ccm Wasser auf verschiedene, in folgender Tabelle 2 angeführte Temperaturen erhitzt, dem Reaktionsprodukt dann die zur Erzielung einer 2 n NaOH nötige Menge Alkali zugesetzt, 12 ccm Nitrobenzol zugefügt und dann die Oxydation durchgeführt. Im Falle des Lignins wurde, um übereinstimmende Verhältnisse mit der Holzbehandlung zu erzielen, etwas Ameisensäure zur Wasserbehandlung zugesetzt (pH 4 bis 5).

In den Fällen der Trockenbehandlung wurden wieder 5 g Holz oder 1 g Lignin in einem Glaskölbchen mit nicht zu enger Kapillare 20 Stdn. auf 200° erhitzt, nach der Erhitzung die Kapillare abgeschmolzen und dann der Inhalt des Kölbchens zum Abbau verwendet. In derselben Weise wurden die Gewichtsverluste von Holz und Lignin bei dieser Behandlung festgestellt. Von diesen thermisch behandelten Substanzen wurde der Methoxylgehalt bestimmt.

Der oxydative Abbau selbst wurde in der üblichen Weise[6] durchgeführt und die Reaktionsprodukte wie folgt verarbeitet:

Das nicht in Lösung gegangene Material wurde durch Zentrifugieren aus dem schon von Nitrobenzol, Anilin u. dgl. durch Wasserdampfdestillation befreiten Lösung abgetrennt. Die Methoxylgehalte dieses Rückstandes waren sehr gering (meist 0,5 bis 5 mg).

Aus dem Filtrat wurden die Phenolkörper durch Säurezusatz bis zum pH 7 zum Teil ausgefällt und abfiltriert, die in Lösung gebliebenen Phenole (Vanillin) wurden mit Äther extrahiert. Die in Wasser unlöslichen Phenole („polymere Phenolkörper") wurden im Porzellanfiltertiegel gesammelt, getrocknet und deren Methoxyl bestimmt. Die Vanillin enthaltende ätherische Lösung wurde nach *Hibbert*[25] aufgearbeitet. Als Reinheitskriterium für das p-Nitrobenzhydrazon des Vanillins wurde der Methoxylgehalt verwendet und daraus das Vanillin berechnet. Die von Vanillin und Phenolen befreite wäßr. Lösung wurde mit HCl angesäuert, durch weitere Ätherextraktion 3 Tage im Extraktionsapparat nach *Schacherl*) die in Äther löslichen Säuren abgetrennt, nach sorgfältiger Entfernung des Äthers die kristalline Masse in Aceton gelöst und nach dessen Abdampfen (Vak.) der Methoxylgehalt der Säuren bestimmt. Zum Herauslösen der Säuren aus dem Destillationskolben eignet sich neben Aceton auch Ameisensäure. Schließlich blieb in der wäßr. Phase neben einer leicht wasserlösl. gelben Substanz noch eine

[25] *G. H. Tomlinson* und *H. Hibbert*, J. Amer. chem. Soc. 58, 345, 348 (1936).

braune, anscheinend polymere Säure zurück, die im Porzellantiegel abfiltriert wurde. Deren Methoxylgehalt sowie der geringe Methoxylgehalt der aus dem Filtrat gewonnenen Salzmasse wurden ebenfalls zur Methoxylsäurebilanz zugerechnet. Die Resultate der einzelnen Versuche sind in folgender Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Behandlung u. Substanz	I	Ia	Ib	II	IIa	III	IIIa	IV	IVa
Fichtenholz ohne Behandlung	8,03	1,65	32,6	0,26	5,2	2,42	48,8	4,45	89,2
Holz, H_2O, 100°, 20 Stdn.	7,66	1,57	31,4	0,26	5,2	2,25	45,3	4,16	83,7
Holz, H_2O, 130°, 20 Stdn.	7,07	1,45	29,0	0,44	8,8	2,25	45,3	4,26	86,0
Holz, H_2O, 150°, 20 Stdn.	4,73	0,97	19,5	1,20	24,1	1,75	34,9	3,96	79,0
Holz, H_2O, 160°, 20 Stdn.	3,73	0,76	15,3	1,61	33,8	1,97	39,4	4,37	88,1
Holz, H_2O, 170°, 20 Stdn.	3,06	0,63	12,6	1,75	35,1	1,73	34,8	4,13	83,1
Holz, H_2O, 200°, 20 Stdn.	1,18	0,24	4,8	2,24	45,1	1,62	33,4	4,21	84,6
HCl-Lignin. Ohne Behandlung	27,6	5,63	38,9	1,79	12,4	6,58	45,5	14,2	98,0
Lignin, H_2O, 200°, 20 Stdn.	5,25	1,07	7,4	5,1	35,3	5,9	40,7	12,3	85,4
Lignin, trocken, 200°, 20 Stdn.....	4,33	0,88	6,1	5,7	39,7	5,65	39,1	12,4	85,7
Lignin, trocken, 200° (*).....	5,1	1,02	6,3	6,64	41,7	6,57	40,7	14,4	89,2
Holz, trocken, 200°, 20 Stdn.	3,48	0,75	15,2	0,98	19,8	2,29	46,0	4,26	83,5
Holz, trocken, 200°, (*)	4,00	0,80	16,2	1,04	21,2	2,46	49,9	4,42	89,4
Holz + Arabinose, H_2O, 150°, 20 Stdn.	4,50	0,91	18,4	1,14	22,8	2,07	41,7	4,30	86,3
Coniferylaldehyd ohne Behandlung.	64,0	13,1	74,9	0,08	0,46	4,32	24,8	17,5	100
Coniferylaldehyd, H_2O, 200°, 20 Stdn.	48,85	9,97	57,2	0,32	1,84	5,54	31,8	16,99	97,5
Substanz I ohne Behandlung	9,75	1,96	33,7	—	—	—	—	—	—
Substanz II ohne Behandlung	7,07	1,44	30,1	0,12	2,58	1,96	41,32	3,69	76,8
Substanz III ohne Behandlung	5,63	1,13	29,3	0,09	2,26	1,62	42,37	3,03	79,1

Erklärungen zur Tabelle 2.

Fast alle Versuchsangaben sind Mittelwerte aus Parallelbestimmungen. Die Vanillinausbeuten waren innerhalb 0,2% die polymeren Phenolkörper, gerechnet als Methoxyl auf etwa 0,5%, die Säurewerte auf 0,3% reproduzierbar.

Spalte I gibt die Ausbeute an Vanillin in Proz.,

Spalte Ia die in diesem Vanillin gefundene Methoxylmenge, bezogen auf Ausgangssubstanz (Holz oder Lignin, absolut trocken und aschefrei) und

Spalte Ib dieselbe Methoxylmenge, bezogen auf ursprünglich vorhandenes Gesamtmethoxyl (= 100%) an.

Spalte II gibt den Methoxylgehalt der „polymeren Phenolkörper", bezogen auf Ausgangssubstanz, und

Spalte IIa wieder diesen Methoxylgehalt in Proz. vom ursprünglich vorhandenen Gesamtmethoxyl an.

Spalte III gibt die in allen sauren Bestandteilen (ätherlösliche Säurefraktion, wasser- und ätherunlösliche Säure und wasserlöslicher Rückstand) erhältliche Methoxylmenge wieder.

Spalte IIIa gibt das in diesen sauren Bestandteilen faßbare Methoxyl in Proz. des im Ausgangsmaterial vorhandenen Gesamtmethoxyls an.

Spalte IV gibt die Summe aller gefundenen Methoxylgehalte der gesamten Abbauprodukte an, bestehend aus unaufgeschlossenem Rückstand + + Vanillin + polymere Phenolkörper + in Trichloräthylen lösliche Phenole (sehr geringe Mengen) + Säurefraktionen. Auch hier wurde die Ausgangssubstanz als Bezugseinheit gewählt, während in

Spalte IVa wieder diese Methoxylsumme auf Gesamtmethoxyl der Ausgangssubstanz bezogen wurde.

Die in der Spalte „Behandlung und Substanz" mit (*) bezeichneten Zeilen haben als Bezugseinheiten der Methoxyle nicht die vor der Trocken-Hitzebehandlung angewendete Substanz bzw. deren Methoxylgehalt wie in den vorhergehenden Zeilen, sondern sie beziehen sich auf Substanz- und Methoxylmenge nach der Behandlung. (Bei Holz *und* Lignin traten Gewichtsverluste von 14% auf, die Methoxylwerte stiegen bei Holz von 4,56% auf 4,94%, bei Lignin von 14,45% auf 16,15%.)

UV-Spektren.

Die UV-Absorptionsspektren wurden mit dem Spektrophotometer der Fa. *Beckman*, Modell DU, aufgenommen[26].

Es wurden folgende Konzentrationen gewählt:

1. Absorptionsspektrum eines wäßr. Holzextraktes: es wurden 300 g entharztes Fichtenholz mit 2 l Wasser durch 2 Stdn. gekocht und filtriert. Diese Lösung wurde 1 : 10 mit dest. Wasser verdünnt und direkt zur Spektroskopie verwendet (0,173 g Extrakt/l; Methoxylkonzentration 5,3 mg Methoxyl/l; siehe Abb. 1).

2. UV-Spektren während einer Hydrolyse des sub 1 beschriebenen Extraktes mit HCl. 10 ccm konz. HCl (d = 1,19) wurden mit 70 ccm Wasser verdünnt, 10 ccm des aus der Holzkochung erhaltenen Extraktes zugesetzt, in einem Meßkolben auf 100 ccm aufgefüllt und nach 10 Min. langem Ein-

[26] Herrn Prof. *F. Wessely* danken wir für die Überlassung des Instrumentes. Herrn Prof. *A. Wacek* möchten wir für die Diskussion der Ergebnisse auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen.

tauchen in kochendes Wasser von der entstandenen Trübung abfiltriert und nach Erkalten spektroskopiert. Der Rest wurde weitere 80 Min. im Wasserbad erhitzt und erst dann filtriert und spektroskopiert (siehe Abb. 1).

3. UV-Spektren von alkalisch gekochtem Extrakt aus Fichtenholz. 10 g Fichtenholz, entharzt, wurden 2 Stdn. mit 125 ccm Wasser, dem 1 g Bariumkarbonat zugesetzt wurde, gekocht, dann abfiltriert und nach Verdünnen 1 : 20 spektroskopiert (siehe Abb. 2).

Zusammenfassung.

Kocht man mit Benzol-Aceton (1 : 1) vorextrahiertes Fichtenholz je 2 Stdn. 5mal mit Wasser, so erhält man einen Extrakt, der einen Polysaccharid-Ligninkörper darstellt. Der Ligninanteil läßt sich in guter Ausbeute zu Vanillin abbauen und beträgt etwa 3% des Gesamtlignins. Verlängert man die Zeit der einzelnen Kochungen auf 4,5 Stdn., werden mehr Hemicellulosen gelöst, während sich die extrahierte Ligninmenge nicht wesentlich ändert. Extraktion bei pH 7 bis 8 führt etwa 1,6% des gesamten Lignins in Lösung. Der Extrakt gibt mit Säuren weniger unlösliches Säurelignin als das Holz selbst. Etwa ein Fünftel (21,4%) der methoxylhaltigen Substanz bleibt bei der Säureligninbestimmung in Lösung. Dieser Anteil dürfte dem Protolignin I *Wacek*s ähnlich sein, ergab aber beim oxydativen Abbau kein Vanillin.

Aufnahmen der Absorption im UV von sauren und neutral bzw. alkalisch gewonnenen Extrakten zeigten, daß im sauren Medium typische „Ligninspektren" zu erhalten sind; im alkalischen hingegen breite Absorptionsbereiche. Ein ähnliches Verhalten zeigte d-Arabinose, so daß hier die Interpretation des UV-Spektrums allein noch keine eindeutige Zuordnung dieser Substanz zu Aromaten zuläßt. Erst das Zusammentreffen der physikalischen und chemischen Befunde läßt einen Schluß auf die aromatische Natur des mit Wasser aus Holz extrahierbaren Lignins zu. Aufnahmen der Absorption im Ultrarot zeigten eindeutig die Anwesenheit aromatischer C=C-Doppelbindungen, wie wir erst kürzlich berichtet haben.

Behandelt man Fichtenholz mit Wasser bei Temperaturen von 100 bis 200° C, so tritt eine Veränderung der Eigenschaften des Lignins auf. Die nachfolgende Oxydation zeigt, daß die Abbaufähigkeit der so vorbehandelten Hölzer zu Vanillin mit der Temperatur der Vorbehandlung abnimmt. Bei Holz, das 20 Stdn. auf 200° mit Wasser erhitzt wurde, ergab die Oxydation nur noch 15 bis 17% der aus unbehandeltem Holz erreichbaren Vanillinausbeute. Etwa die Hälfte des Methoxyls wird in einem „polymeren Phenolkörper" gefunden, der nicht mehr zu Vanillin abbaufähig ist. Da ein Zusatz von kondensationsfähigen Pentosen (d-Arabinose) bei der Vorbehandlung auf die Vanillinausbeute keinen Einfluß hat, aber auch isoliertes Lignin sowohl mit als auch ohne Wasser

bei gleicher thermischer Behandlung denselben Abfall der Vanillinausbeute zeigt, muß eine Kondensation des Lignins die Ursache dieser Erscheinung sein. Da Holz bei trocken-thermischer Behandlung wesentlich größere Mengen Vanillin ergibt, scheinen die Kohlehydrate eine schützende Wirkung auf das Lignin auszuüben. Erst die Aufhebung dieses Schutzes durch hydrolytische Vorgänge scheint die Ursache dieser Kondensationsfähigkeit des Lignins zu sein. Dieser Vorgang kann als experimenteller Beweis für die sogenannte „Ligninaktivierung" angesehen werden. Ein „Solid Staypak" aus Birkenholz zeigt diese Erscheinungen nicht, da bei dessen Oxydation die gleichen Mengen von Vanillin- bzw. Syringaaldehyd erhalten wurden wie beim Birkenholz selbst.

Die Synthese sulfonsäure-analoger Vanillinsäure- und Isovanillinsäurederivate.

III. Mitteilung[1]: Zur Chemie des Vanillins und seiner Derivate.

Von

K. Kratzl und **M. Nelböck-Hochstetter.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 6. Mai 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juni 1952.)

Bekanntlich bilden biologisch aktive Verbindungsgruppen, bei welchen die —CO—-Gruppierung im Carboxyl (bzw. Carboxylderivat) durch die —SO_2—-Gruppierung ersetzt ist, ein viel bearbeitetes Untersuchungsgebiet.

Man beobachtet sehr oft starke Änderungen der Wirkung bis zum ausgeprägten Antagonismus. Es sei hier nur an die bekannten Antagonismen bei den Paaren: p-Aminobenzoesäure und p-Aminobenzolsulfonamid, Pantothensäure und Sulfopantothensäure sowie Nikotinsäure und Pyridin-3-sulfonsäure erinnert[2].

Auf dem Gebiete der Analeptika ist eine interessante Arbeit von *G. Machek*[3] bekannt, welcher die dem Nikotinsäurediäthylamid (Coramin) analoge Sulfonsäureverbindung, das Pyridin-3-sulfonsäurediäthylamid (S-Coramin), darstellte.

Die Coraminwirkung, die zunächst eine zentral erregende ist, führt im Tierversuch (Ratten) bei hohen Dosen über ein Krampfstadium schließlich zum Tod. Beim S-Coramin fehlt nach *G. Machek* die zentral erregende Komponente des Symptomenkomplexes des Coramins gänzlich; die Versuchtstiere gehen, ohne ein Erregungs- und Krampfstadium zu durchschreiten, allmählich an einer hypnotischen Vergiftung zugrunde.

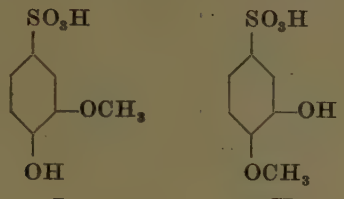
---

[1] II. Mittlg. siehe Mh. Chem. **83**, 792 (1952).

[2] Siehe z. B. *W. A. Sexton*, Chemical Constitution and Biological Activity, (Industrial Chemistry Series), S. 44/45. London: Verl. E. & F. N. Spon Ltd. 1949.

[3] *G. Machek*, Mh. Chem. **72**, 77 (1939).

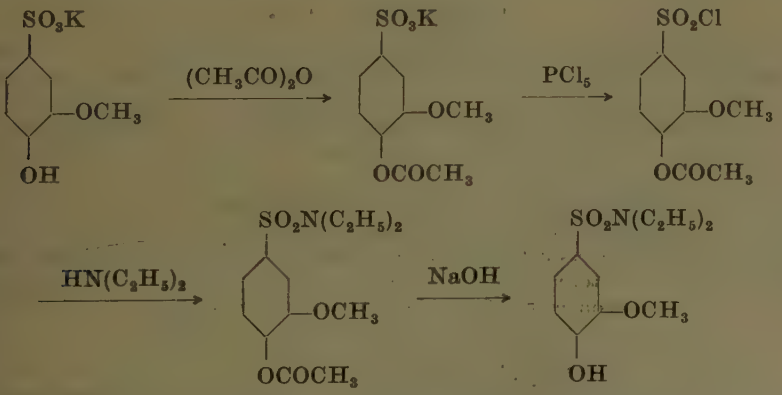
Wie in einer früheren Mitteilung[4] gezeigt wurde, besitzen N-substituierte Amide von aromatischen Oxycarbonsäuren, die im Kern noch eine Methoxylgruppe enthalten, pharmakologische Bedeutung; so kommen dem Diäthylamid der Vanillinsäure wesentlich stärkere analeptische Eigenschaften zu[5], wie dem bereits erwähnten Coramin oder dem Pentamethylentetrazol (Cardiazol).



I II

Deshalb war es von Interesse, gewisse N-substituierte, sulfonsäureanaloge Derivate aromatischer Oxy-methoxy-carbonsäuren darzustellen und in ihrer Wirkung auf den tierischen Organismus zu prüfen. Die in der vorliegenden Arbeit dargestellten Verbindungen leiten sich von der 3-Methoxy-4-oxy-benzol-1-sulfonsäure (I) („p-Guajakolsulfonsäure") bzw. der 3-Oxy-4-methoxy-benzol-1-sulfonsäure (II) („m-Guajakolsulfonsäure") ab, welche der Vanillinsäure bzw. der Isovanillinsäure entsprechen[6].

Für die N-substituierten Sulfonamide dieser Säuren wurde folgender, hier allgemein üblicher Weg beschritten, welcher für das Diäthylamid der p-Guajakolsulfonsäure wiedergegeben sei:

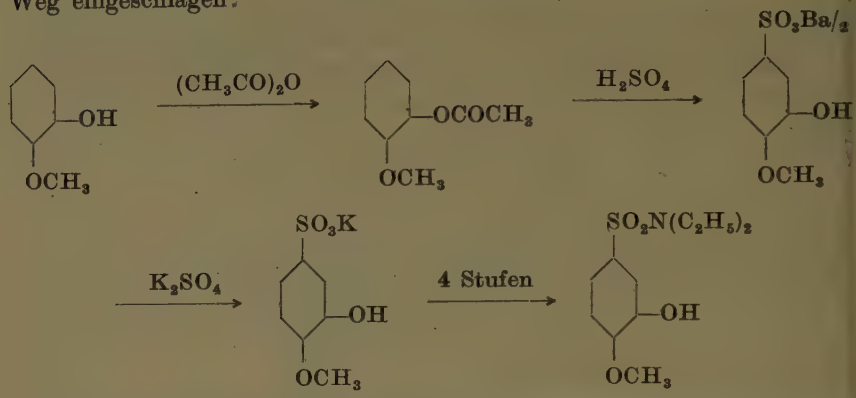


[4] *K. Kratzl* und *E. Kvasnicka*, Mh. Chem. **83**, 18 (1952).

[5] *K. H. Ginzel*, Wiener Z. inn. Med. **33**, 16 (1952). — *W. Auinger, F. Kaindl, F. Salzmann* und *W. Weissel*, ebenda **33**, 23 (1952).

[6] Diese Säuren werden in der Literatur auch als 1-Oxy-2-methoxy-benzol-4-sulfonsäure bzw. 1-Oxy-2-methoxy-benzol-5-sulfonsäure bezeichnet.

Für die Derivate der m-Guajakolsulfonsäure wurde außerdem folgender Weg eingeschlagen:



Zur pharmakologischen Untersuchung[7] gelangte das Diäthylamid der p-Guajakolsulfonsäure; es zeigte sich, daß dieser Stoff biologisch wesentlich inaktiver als das entsprechende Carbonsäureanalogon ist: es hat keine stimulierende Wirkung, in hohen Dosen (100 bis 200 mg/kg Maus i. v. und i. p.) ist eine narkotische Wirkung zu beobachten[8].

Der Ersatz der Carboxylgruppe im Vanillinsäurediäthylamid durch die Sulfogruppe verändert mithin die Wirkung auf den tierischen Organismus weitgehend insofern, als sie hier nur mehr narkotischer Natur ist. Dieser Befund weist eine auffallende Ähnlichkeit mit den von *G. Machek* bei dem Paar Coramin- und S-Coramin gefundenen Ergebnissen auf.

Experimenteller Teil.

Die hier dargestellten, in der Literatur unseres Wissens nach noch nicht beschriebenen Verbindungen sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt.

Als Ausgangsprodukt diente einerseits das im Handel erhältliche, durch Sulfurieren von Guajakol gewonnene Präparat „Kaliumsulfoguajakolikum" („Thiokol").

Nach *E. Rupp* und *A. v. Brixen*[9] enthält dieses zirka 75% prim. Kaliumsalz der p-Guajakolsulfonsäure, 14,60% prim. Kaliumsalz der m-Guajakolsulfonsäure + $2\,H_2O$ und 9,02% Dikaliumsalze (K auch als Phenolat) beider Säuren; durch letztere reagiert eine wäßr. Lösung des Präparats alkalisch. Mit 0,1 n HCl lassen sich die Dikaliumsalze gegen Methylorange titrieren,

---

[7] Die pharmakologischen Untersuchungen wurden am Pharmakologischen Institut der Universität Wien, Leitung Prof. *F. Brücke*, von Herrn Dr. *K. H. Ginzel* durchgeführt, wofür wir den Genannten zu großem Dank verpflichtet sind.

[8] Siehe Dissertation *M. Nelböck-Hochstetter*, Univ. Wien (1952).

[9] *E. Rupp* und *A. v. Brixen*, Arch. Pharmaz. **264**, 698 (1926); Chem. Zbl. **1927 I**, 1862.

Tabelle 1.

Verbindung	Schmp. korr.	Analyse ber. %	Analyse gef. %	Ausbeute %	Anmerkung
3-Methoxy-4-acetoxy-benzol-1-sulfonsaures Kalium		nicht analysiert		93	kleine Prismen aus Essigsäureanhydrid
3-Acetoxy-4-methoxy-benzol-1-sulfonsaures Kalium		nicht analysiert		70	kleine Prismen aus Essigsäureanhydrid
3-Methoxy-4-acetoxy-benzol-1-sulfochlorid	85—86°	C 40,83	C 40,92 40,88	67	lange Prismen aus Ligroin
		H 3,43	H 3,24 3,27		
3-Acetoxy-4-methoxy-benzol-1-sulfochlorid	128—129°	C 40,83	C 40,84	45	lange flache Prismen aus Ligroin
		H 3,43	H 3,22		
		Cl 13,41	Cl 13,50		
3-Methoxy-4-acetoxy-benzol-1-sulfonsäure-diäthylamid	117—118°	C 51,81	C 52,01 52,04	61,5	Nadeln aus wenig Äthylalkohol
		H 6,36	H 6,25 6,25		
3-Acetoxy-4-methoxy-benzol-1-sulfonsäure-diäthylamid	konnte nicht kristallisiert erhalten werden				
3-Methoxy-4-oxy-benzol-1-sulfonsäure-diäthylamid	94,5—96°	C 50,95	C 51,11 50,93	77	lange Nadeln aus Wasser oder Aceton und Wasser
		H 6,61	H 6,45 6,57		
3-Oxy-4-methoxy-benzol-1-sulfonsäure-diäthylamid + 1 H_2O	47—48°	C 47,64	C 47,77 47,69	77 bezogen auf Sulfochlorid	würfelige Kristalle aus Aceton und Wasser
		H 6,91	H 7,02 6,88		

Fortsetzung der Tabelle 1.

Verbindung	Schmp. korr.	Analyse ber. %	Analyse gef. %	Ausbeute %	Anmerkung
3-Oxy-4-methoxy-benzol-1-sulfonsäure-diäthylamid	62—62,5° Umwandlungspunkt zwischen 52—53°	C 50,95	51,06 51,01		getrocknet P_2O_5 $p = 1$ mm $T = 34°$
		H 6,61	6,59 6,68		
3-Methoxy-4-acetoxy-benzol-1-sulfonsäure-piperidid	134—136°	C 53,66	53,73 53,71	47	Prismen aus Alkohol und Wasser
		H 6,02	5,91 5,81		
3-Methoxy-4-oxy-benzol-1-sulfonsäure-piperidid	170—171,5°	C 53,12	53,16 53,38	88	tafelige Kristalle aus Alkohol und Wasser
		H 6,32	6,06 6,10		

wobei sie in die primären Salze übergehen. *A. H. Clark* und *E. Kirch*[10] konnten diese Angaben bestätigen.

Die Trennung erfolgt durch fraktionierte Kristallisation der neutralisierten Lösung des Handelsproduktes, welche im wesentlichen bereits von *A. Rising*[11] beschrieben wurde. Das viel schwerer lösliche Kaliumsalz der p-Guajakolsulfonsäure, welches in den ersten Fraktionen angereichert ist, läßt sich nach bekannten Methoden über das Bleisalz völlig rein darstellen.

Das m-guajakolsulfonsaure Kalium erhält man durch Eindampfen der Endfraktionen in wesentlich unreinerem Zustand.

Wir haben daher für die Darstellung des letzteren auch einen zweiten Weg beschritten: Bei der Sulfurierung von Acetylguajakol bzw. Guajakolkarbonat[12] tritt die Sulfogruppe ausschließlich in 5-Stellung zum CH (= 1). Durch Überführung des so gewonnenen Ba-Salzes der m-Guajakolsulfonsäure in das Kaliumsalz mit Kaliumsulfat erhielten wir ein Ausgangsprodukt, dessen Derivate mit denen aus dem Kaliumsalz der Endfraktionen identisch waren.

Im folgenden sind die prinzipiellen Arbeitsvorschriften wiedergegeben; die physikalischen Eigenschaften, Analysenwerte und Ausbeuten der einzelnen Verbindungen sind aus der Tabelle 1 zu entnehmen.

---

[10] *A. H. Clark* und *E. Kirch*, J. Amer. pharmac. Assoc. **24**, 564 (1935); Chem. Zbl. **1935 II**, 3676.

[11] *A. Rising*, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 3689 (1906).

[12] D. R. P. 212389 der Fa. Hoffmann La Roche & Co., Basel; *P. Friedländer*, Fortschritte der Teerfarbenproduktion, Bd. IX, S. 914. 1908—1910.

Acetate der Guajakolsulfonsäuren. Hierzu wird das Kaliumsalz der entsprechenden Sulfonsäure in trockenem Zustand mit überschüssigem Essigsäureanhydrid bis zur vollständigen Lösung und darüber hinaus noch $^1/_2$ Std. zum Sieden erhitzt. Das beim Abkühlen zu einer kristallisierten Masse erstarrte Reaktionsgemisch wird abgesaugt und mit Alkohol, dem etwas Äther zugesetzt wird, gewaschen und im Trockenschrank bei zirka 110° bis zum Verschwinden des Geruches nach Essigsäure getrocknet.

Sulfochloride der O-Acetyl-guajakolsulfonsäuren. Das getrocknete und pulverisierte Acetat des Kaliumsalzes der Guajakolsulfonsäure wird mit Phosphorpentachlorid (10% Überschuß) durch Schütteln innig vermischt, wobei nach kurzer Zeit unter Erwärmung und teilweiser Verflüssigung die Reaktion eintritt; hierauf wird am Wasserbad solange auf 80° erwärmt, bis das Reaktionsgemisch eine einheitliche, gallertartige Form angenommen hat. Hierauf wird in Eiswasser aufgenommen, bis zur Kristallisation gerührt, mit Eisstückchen fein zerrieben, abgesaugt und 24 Stdn. über Phosphorpentoxyd getrocknet. Durch Umkristallisieren aus reinem, absol. Ligroin erhält man die entsprechenden Sulfochloride.

In neuerer Zeit haben amerikanische Autoren[13] im Rahmen von Arbeiten über N-substituierte p-Oxybenzolsulfonamide das Sulfochlorid der p-Guajakolsulfonsäure dargestellt, wobei sie jedoch, abweichend von der hier beschriebenen Verbindung, das phenolische Hydroxyl mit dem Carbäthoxylrest schützten und das Sulfochlorid als Zwischenprodukt nicht näher charakterisierten. In der genannten Arbeit findet sich auch ein Trennungsverfahren für die bei der Sulfurierung von Guajakol entstehenden isomeren Sulfonsäuren, welches eine Modifikation der in der Literatur beschriebenen Methoden darstellt.

N-substituierte O-Acetyl-guajakolsulfonamide. Das Sulfochlorid wird in absol. Benzol gelöst und mit der doppelten stöchiometrischen Menge der Base (Diäthylamin bzw. Piperidin), die mit absol. Benzol verdünnt wird, tropfenweise versetzt, 12 Stdn. stehen gelassen, kurz aufgekocht und heiß vom Hydrochlorid der Base abgesaugt. Das Filtrat wird im Vak. zur Trockene eingedampft und der Rückstand aus dem entsprechenden Lösungsmittel (siehe Tabelle 1), eventuell unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert.

Im Falle des 3-Oxy-4-acetoxy-benzol-1-sulfonsäurediäthylamids konnte hierbei kein kristallisiertes Produkt erhalten werden.

N-substituierte Guajakolsulfonamide. Hierzu wird die Acetylverbindung mit der 3- bis 4fachen Menge 1 n wäßr. NaOH am siedenden Wasserbad bis zur vollständigen Lösung erwärmt. Hierauf wird von geringen Rückständen filtriert und solange CO_2 eingeleitet, bis das zunächst abgeschiedene ölige Phenol durchkristallisiert und die überstehende Lösung klar geworden ist. Schließlich wird aus dem entsprechenden Lösungsmittel umkristallisiert.

Im Falle des 3-Oxy-4-acetoxy-benzol-1-sulfonsäurediäthylamids, welches nur in Form eines bräunlichen, zähen Öles erhalten wurde, ist es zweckmäßig, dasselbe vor der Verseifung mit etwas Alkohol zu versetzen. Es sei hier besonders darauf hingewiesen, daß die entacetylierte Verbindung aus wäßr. Aceton auffallenderweise mit 1 Molekül Kristallwasser kristallisiert, welches jedoch leicht abgegeben wird.

Die Analysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium des I. Chemischen Institutes der Universität Wien durchgeführt.

[13] *M. E. Hultquist, R. P. Germann, J. S. Webb, W. B. Wright* jr., *B. Roth, M. M. Smith* und *Y. Subba-Row*, J. Amer. chem. Soc. **73**, 2558 (1951).

Der Stickstoffwerke A. G., Linz, sind wir für die tatkräftige Unterstützung der vorliegenden Arbeit zu besonderem Dank verpflichtet.

Zusammenfassung.

Die Synthese und physiologische Wirkung des 3-Methoxy-4-oxybenzol-1-sulfonsäurediäthylamids, welches das S-Analogon eines stark analeptisch wirksamen Vanillinsäurederivates ist, wird beschrieben. Das Ergebnis, eine völlige Aufhebung der Wirkung bzw. sogar eine gewisse Umkehr derselben steht im Einklang mit Beobachtungen bei zahlreichen ähnlichen Problemstellungen.

Die Synthese einiger weiterer, bisher unbekannter Verbindungen dieser Körperklasse wird beschrieben.

Die Synthese des d,l-Coclaurins.

IV. Mitteilung[1]: Zur Chemie des Vanillins und seiner Derivate.

Von

K. Kratzl und G. Billek.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(*Eingelangt am 6. Mai 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juni 1952.*)

In Fortsetzung der Arbeiten[2] über pharmakologisch wirksame Stoffe, denen als Ausgangsprodukt Vanillin zugrunde liegt, haben wir Abkömmlinge des 4-Oxy-3-methoxy-β-phenyläthylamins nach einer verbesserten Arbeitsmethodik dargestellt. Die an sich biologisch wichtige Substanz wurde dann über entsprechende Säureamide nach *Bischler-Napieralski* zu Dihydroisochinolinbasen kondensiert. Der stickstoffhaltige Ring wurde einerseits hydriert, wodurch wir zu laudanosinähnlichen Stoffen, z. B. dem Alkaloid d,l-Coclaurin gelangten, anderseits dehydriert, womit wir papaverinartige Isochinoline erhielten. Diese Stoffe werden in der nächsten Mitteilung beschrieben.

Über die Synthese des d,l-Coclaurins haben wir bereits eine kurze Mitteilung veröffentlicht[3], so daß wir hier hauptsächlich die Arbeitsvorschriften nachtragen. Kurz vor der I. Mitteilung[3] veröffentlichte *Finkelstein*[4] eine Synthese des d,l-Coclaurins auf prinzipiell ähnlichem Wege, aber über andere Zwischenstufen, so daß ein näherer Vergleich der Arbeitsweisen angebracht erscheint.

Das Alkaloid d-Coclaurin, ein 1-(4′-Oxybenzyl)-1,2,3,4-tetrahydro-6-methoxy-7-oxy-isochinolin, wurde aus Stamm und Wurzel von Cocculus laurifolius D. C., einer in Japan und China heimischen Cocculusart der Familie Menispermaceae, isoliert. Die Konstitution klärte *Kondo*[5] auf.

[1] III. Mittlg.: *K. Kratzl* und *M. Nellböck-Hochstetter*, Mh. Chem. **83**, 1038 (1952).

[2] *K. Kratzl* und *E. Kvasnicka*, Mh. Chem. **83**, 18 (1952).

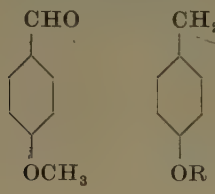
[3] *K. Kratzl* und *G. Billek*, Mh. Chem. **82**, 568 (1951).

[4] *J. Finkelstein*, J. Amer. chem. Soc. **73**, 550 (1951).

[5] *H.* und *T. Kondo*, J. prakt. Chem. **126**, 24 (1930).

Es ist die Muttersubstanz zahlreicher Alkaloide aus Menispermaceen-, Chondrodendron- und Sinomeniumarten, die in ihrem Grundskelett das Molekül des Coclaurins zweimal, und zwar durch Ätherbrücken verknüpft, enthalten. Diese Naturstoffklasse wird daher unter dem Namen Biscoclaurinalkaloide zusammengefaßt; auf die nahe Verwandtschaft zum Coclaurin hat zuerst *Faltis*[6] hingewiesen.

Die Säurekomponente des Amids (IX), die 4-Benzyloxy-phenylessigsäure, haben wir auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt, wobei der eine über die Homoanissäure besonders gute Ausbeuten liefert. Dabei wurde aus Anisaldehyd (I) mittels einer Azlaktonkondensation die Homoanissäure (II) hergestellt. Die Trennung des nach der Azlaktonspaltung anfallenden Säuregemisches wurde über die Methylester, analog einer Homoveratrumsäuresynthese[7] durchgeführt. Für die Entmethylierung der Homoanissäure zur 4-Oxyphenylessigsäure (III) bewährte sich eine Vorschrift, die *Levine*[8] für die 2-Methoxy-phenylessigsäure angegeben hat. Die Anwendung von 4-Oxybenzaldehyd als Ausgangsprodukt erspart wohl die Entmethylierung der Homoanissäure, doch ist in diesem Fall die Synthese der 4-Oxyphenylessigsäure über das Azlakton nur schwer zu reproduzieren. Die weiteren Stufen bis zum 4-Benzyloxy-phenylessigsäurechlorid (VII) wurden nach *Salkowski*[9] und *Corse*[10] durchgeführt.



I. II.—VII.

II.	$R = CH_3$	$R' = OH$
III.	$R = H$	$R' = OH$
IV.	$R = H$	$R' = OC_2H_5$
V.	$R = C_6H_5CH_2$	$R' = OC_2H_5$
VI.	$R = C_6H_5CH_2$	$R' = OH$
VII.	$R = C_6H_5CH_2$	$R' = Cl$

Eine Rhodaninkondensation mit dem 4-Oxybenzaldehyd führte ebenfalls glatt zur 4-Oxyphenylessigsäure. Die Ausbeute dieser fünfstufigen Synthese ist aber geringer als bei dem oben geschilderten Weg über die Homoanissäure. Die ersten drei Stufen dieser Synthese beschrieb neuerdings *Gaudry*[11], nachdem wir bereits vorher in der kurzen Mitteilung[3] diese Homosäuresynthese erwähnten.

[6] *F. Faltis* und *H. Frauendorfer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 809 (1930).
[7] Org. Syntheses **13**, 8 (1933); **15**, 31 (1935).
[8] *J. Levine, T. E. Eble* und *H. Fischbach*, J. Amer. chem. Soc. **70**, 1930 (1948).
[9] *H. Salkowski*, Ber. dtsch. chem. Ges. **22**, 2137 (1889).
[10] *J. W. Corse, R. G. Jones, Q. F. Soper, C. W. Whitehead* und *O. K. Behrens*, J. Amer. chem. Soc. **70**, 2837 (1948).
[11] *R. Gaudry* und *R. A. McIvor*, Canad. J. Chem., Sect. B **29**, 427 (1951); Chem. Zbl. **1952**, 674.

Der zweite Baustein des Amids (IX), das 4-Benzyloxy-3-methoxy-β-phenyläthylamin (VIII), wurde nach *Kobajashi*[12], vom Vanillin ausgehend, durch stufenweise Reduktion des Nitrostyrols in 27%iger Ausbeute erhalten. Aus dem Säurechlorid (VII) und dem Amin (VIII) erhielten wir nach *Schotten-Baumann* das Amid (IX).

Das analoge Amin mit freier phenolischer Hydroxylgruppe, das 4-Oxy-3-methoxy-β-phenyläthylamin (X), wurde von *Hahn*[13] durch katalytische Hydrierung des entsprechenden ω-Nitrostyrols in Eisessig erhalten. Durch Anwendung von Dioxan an Stelle von Eisessig konnten wir die Hydrierung in größeren Chargen durchführen, da in diesem das ω-Nitrostyrol weitaus besser löslich ist als in Eisessig. Die Verwendung eines Palladium-Bariumsulfat-Trägerkatalysators verminderte die bei *Hahn*[13] außergewöhnlich hohe Katalysatormenge.

Das 4-Oxy-3-methoxy-β-phenyläthylamin (X) gibt nun mit dem Säurechlorid (VII) das Amid (XI), welches analog der Amidierungsmethode von *Nelson*[14] in über 90% Ausbeute erhalten wurde. Durch Benzylieren von (XI) wurde wieder das Amid (IX) erhalten. Somit konnte die nur in mäßiger Ausbeute verlaufende Darstellung des Amins (VIII) nach *Kobajashi*[12] vermieden werden. *Finkelstein*[4] hat durch Anwendung von $LiAlH_4$ das Amin (VIII) in 70%iger Ausbeute erhalten können.

Der Ringschluß zum Dihydro-isochinolin (XII) wurde in Chloroform mittels Phosphorpentachlorid bei Zimmertemp. durchgeführt. Diese von *Gulland*[15] bzw. von *Schöpf*[16] ausgearbeitete Variante der klassischen Synthese von *Bischler* und *Napieralski* eignet sich besonders zur Herstellung von Isochinolinen, die alkylierte neben freien (das heißt während des Ringschlusses entsprechend geschützte) Hydroxylgruppen tragen. Durch Spaltung der Benzyläther mittels 20%iger Salzsäure wurde das 1,2-Dehydro-d,l-coclaurin (XIII) als Chlorhydrat erhalten. Die Hydrierung dieses Chlorhydrats in wäßr. Lösung mit PtO_2 nach *Adams*[17] ergab das d,l-Coclaurin-chlorhydrat, das, aus Wasser umkristallisiert, 1 Mol Kristallwasser enthält. Dieses Kristallwasser ist äußerst fest gebunden und wird selbst beim Trocknen über Phosphorpentoxyd bei 100° und 1 Torr nur zur Hälfte abgegeben. Dieses Verhalten wurde gleichfalls von *Finkelstein*[4] gefunden.

---

[12] *S. Kobajashi*, Sci. Pap. physic. chem. Res. **6**, 149 (1927); Chem. Zbl. 1928 I, 1027.

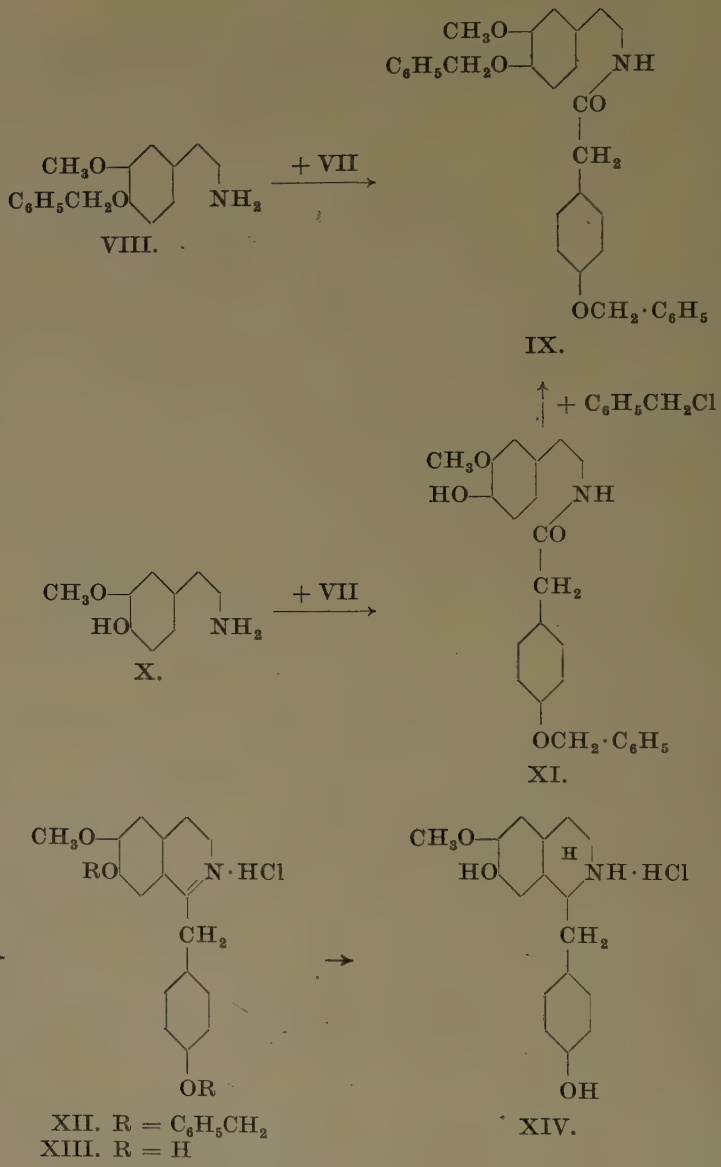
[13] *G. Hahn* und *K. Stiel*, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 2154 (1938).

[14] *E. K. Nelson*, J. Amer. chem. Soc. **41**, 2121 (1919).

[15] *J. M. Gulland* und Mitarb., J. chem. Soc. London **1931**, 2872, 2881, 2885, 2893.

[16] *C. Schöpf* und Mitarb., Liebigs Ann. Chem. **497**, 47 (1932); **544**, 1 (1939).

[17] Org. Syntheses **1**, 452 (1932).



Sämtliche Analysen wurden in der mikroanalytischen Abteilung des I. Chemischen Laboratoriums der Universität Wien von Herrn Doktor *H. Wagner* ausgeführt.

Der Österr. Stickstoffwerke A. G., Linz, danken wir für die wirksame Unterstützung, die sie dieser Arbeit angedeihen ließ.

Experimenteller Teil.

Erster Teil.

Die Synthese des d,l-Coclaurins.

2-Phenyl-4-(4'-methoxybenzal)-oxazol-5-on („Anisalazlakton"). In einem *Erlenmeyer*-Kolben wird ein Gemisch aus 26,0 g (= 0,192 Mole) Anisaldehyd (I), 38,4 g (= 0,214 Mole) Hippursäure, 16 g (= 0,196 Mole) frisch geschmolzenes Natriumacetat und 60 g (= 56 ccm = 0,6 Mole) Essigsäureanhydrid langsam erwärmt. Der zähe, weiße Brei wird bei ungefähr 80° weich und färbt sich gelb. Bei 100° wird die Mischung dünnflüssig und tiefrot; man entfernt den Brenner, da sich das Gemisch von selbst auf 120° erwärmt. Nun wird das vollständig flüssige Reaktionsprodukt auf siedendem Wasserbad 2 Stdn. erhitzt, wobei das Azlakton in gelben Nadeln auskristallisiert. Danach wird gekühlt, mit 80 ccm Äthanol versetzt und über Nacht stehengelassen. Nach dem Absaugen wird das Azlakton erst mit etwas kaltem Äthanol, dann mit heißem Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 37,0 g (= 70%) gelber Nadeln vom Schmp. 155 bis 156°. *Erlenmeyer*[18] gibt den Schmp. von 156,5° an.

Homoanissäuremethylester. 37,0 g (= 0,133 Mole) Anisalazlakton werden mit 200 ccm 10%iger NaOH 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird die bräunliche Lösung mit 17,5 ccm 40%iger NaOH versetzt und in einer Eis-Kochsalzmischung gut gekühlt. 15,5 ccm 30%iges Wasserstoffperoxyd werden mit 15,5 ccm Wasser verdünnt und obiger Lösung innerhalb von 10 Min. unter starkem Schütteln zugesetzt. Die Lösung wird über Nacht stehengelassen, wobei sie sich hellgelb färbt, und dann mit 90 ccm konz. Salzsäure angesäuert. Die warme Lösung wird mit 80 ccm, dann 2mal mit je 40 ccm Benzol ausgeschüttelt, die vereinigten Benzolauszüge werden mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Benzol im siedenden Wasserbad abdestilliert.

Der braune Rückstand, bestehend aus Homoanissäure und Benzoesäure, wird mit 200 ccm Methanol und 3 ccm konz. Schwefelsäure 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren des überschüssigen Methanols wird das Estergemisch mit 100 ccm Wasser geschüttelt und diese Emulsion mit insgesamt 160 ccm Benzol in 3 Anteilen extrahiert. Die Benzollösung wird mit 10%iger Natriumkarbonatlösung, dann mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand im Vak. fraktioniert destilliert. Bei 12 Torr geht der Benzoesäuremethylester bei 78°, der Homoanissäuremethylester bei 134 bis 135° über.

Ausbeute 14,5 g (= 60%, ber. auf das Azlakton). *Pschorr*[19] gibt für 6 Torr einen Sdp. von 142 bis 143° an.

Homoanissäure (II). In einem Rundkolben werden 14,5 g (= 0,08 Mole) Homoanissäuremethylester mit 50 ccm 10%iger NaOH 30 Min. unter Rückfluß gekocht, wobei nach kurzer Zeit die Esterschicht verschwindet. Anschließend wird die klare Lösung gut gekühlt und langsam unter Rühren in ein Gemisch aus 70 g Eis und 26 ccm konz. Salzsäure gegossen. Die Homoanissäure fällt sofort kristallin aus und wird nach 30 Min. abgesaugt, mit Wasser gewaschen und über KOH getrocknet. Ausbeute 11,8 g (= 89%) vom Schmp. 85°.

---

[18] *E. Erlenmeyer* und *F. Wittenberg*, Liebigs Ann. Chem. **337**, 296 (1904).

[19] *R. Pschorr, O. Wolfes* und *W. Buckow*, Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 162 (1900).

Cain[20] gibt für die Homoanissäure einen Schmp. von 85° an.

4-Oxy-phenylessigsäure (III). 11,5 g (= 0,07 Mole) Homoanissäure werden in einem Gemisch aus 35 ccm Eisessig, 35 ccm 48%iger HBr und 3,5 ccm HJ (d = 1,7) 16 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wird mit Wasser auf das Dreifache verdünnt, die Lösung mit etwas Natriumbisulfit entfärbt und mit 200 ccm Äther in 4 Anteilen ausgeschüttelt. Die Ätherlösung wird am Wasserbad abgedampft und der ölige Rückstand mit 15 ccm Toluol auf siedendem Wasserbad unter Durchleiten von Luft erhitzt. Mit den Toluoldämpfen geht noch vorhandenes Wasser und Eisessig über und nach kurzer Zeit erstarrt der Rückstand. Im Vak. getrocknet: 8,3 g (= 82%). Zur Reinigung wird dieser Rückstand in Äther gelöst, filtriert und mit Petroläther bis zur bleibenden Trübung versetzt. Nach guter Kühlung 7,2 g (= 71%) vom Schmp. 152°. *Späth*[21] gibt für die sublimierte Säure einen Schmp. von 153 bis 154° an.

4-Oxy-phenylessigsäure-äthylester (IV) nach *Salkowski*[9].
4-Benzyloxy-phenylessigsäure-äthylester (V) nach *Corse*[10].
4-Benzyloxy-phenylessigsäure (VI) nach *Corse*[10].

4-Benzyloxy-phenylessigsäure-chlorid (VII). 2,4 g (= 0,01 Mol) 4-Benzyloxy-phenylessigsäure werden in einem Rundkolben mit 6 ccm frisch über Bienenwachs destilliertem Thionylchlorid übergossen und 24 Stdn. unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit stehengelassen, wobei sich erst eine trübe, braune, dann eine klare, grüne Lösung bildet. Danach wird das überschüssige Thionylchlorid unter vermindertem Druck entfernt, dem Rückstand 2mal absol. Benzol zugesetzt und jeweils wieder unter vermindertem Druck abdestilliert, um die letzten Spuren von Thionylchlorid zu beseitigen. Der Rückstand erstarrt zu einer hellbraunen Kristallmasse, die aus absol. Ligroin (Sdp. 110 bis 115°) umkristallisiert wird. Ausbeute 2,0 g (= 77%) großer, farbloser Spieße vom Schmp. 77 bis 78°.

Corse[10] hat dieses Säurechlorid nicht näher beschrieben.

4-Oxy-3-methoxy-β-phenyläthylamin (X). Der Tropftrichter einer Tropfschüttelente wird mit einer Lösung von 5 g 4-Oxy-3-methoxy-ω-nitrostyrol[13] in 100 ccm absol. Dioxan beschickt. Im Kolben der Tropfschüttelente werden 10 g eines 5%igen $Pd/BaSO_4$-Katalysators[22] mit einer Lösung von 5 g konz. Schwefelsäure in 30 ccm absol. Dioxan überschichtet und durch Schütteln in einer Wasserstoffatmosphäre 30 Min. lang anhydriert. Dann läßt man unter ständigem Schütteln die Styrollösung langsam zur Aufschlämmung des Katalysators tropfen. Nach 3 bis 4 Stdn. ist die gesamte Lösung zugetropft und der Wasserstoffverbrauch kommt nach einer Aufnahme von 2400 bis 2500 ccm zum Stillstand. Im Verlauf der Hydrierung scheidet sich das saure Sulfat des 4-Oxy-3-methoxy-β-phenyläthylamins kristallin aus und wird nach Beendigung derselben mit dem Katalysator abgesaugt und über konz. Schwefelsäure getrocknet. Der Filterkuchen wiegt 16,5 g, was abzüglich 10 g Katalysator eine Ausbeute von 95% an saurem Sulfat ergibt. Zur Gewinnung der freien Base wird der Filterkuchen mit 30 ccm Wasser zerrieben und das Filtrat mit 5 ccm konz. Ammoniak versetzt. Nach guter Kühlung saugt man ab und erhält 3,3 g (= 77%

[20] *J. C. Cain, J. L. Simonsen* und *C. Smith*, J. chem. Soc. London **103**, 1036 (1913).
[21] *E. Späth* und *K. Kromp*, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 191 (1941).
[22] Org. Syntheses **26**, 77 (1946).

der freien Base in derben Prismen mit schwach bräunlichem Stich vom Schmp. 156 bis 157°.

Durch Sublimation bei 1 Torr und 150° Badtemp. gereinigt: farblose Prismen vom Schmp. 159° (*Hahn*[13] gibt einen Schmp. von 159° an).

Der Katalysator kann mehrmals verwendet werden.

N-(4'-Benzyloxy-phenylacetyl)-4-oxy-3-methoxy-β-phenyläthylamin (XI). 2,2 g (= 0,013 Mole) feinst pulveris. 4-Oxy-3-methoxy-β-phenyläthylamin (X) werden in einer Lösung von 1,7 g (= 0,0065 Mole) 4-Benzyloxy-phenylessigsäurechlorid (VII) in 25 ccm absol. Äther suspendiert und gut verschlossen bei Zimmertemp. stehengelassen. Nach 2 Tagen wird das Reaktionsprodukt abgesaugt, getrocknet und wiegt 3,6 g; das äther. Filtrat wird verworfen. Um das Chlorhydrat des Amins vom Amid zu trennen, wird das Gemisch mit 20 ccm Wasser, das mit 3 Tropfen konz. Salzsäure schwach angesäuert wurde, gründlich zerrieben, abgesaugt und mit 5 ccm Wasser nachgewaschen. Das ungelöst gebliebene Amid wird nach dem Trocknen (2,3 g = 91%) aus Äthanol umkristallisiert und ergibt 2,1 g (= 83%) farbloser Blättchen vom Schmp. 111 bis 113°.

$C_{24}H_{25}O_4N$. Ber. C 73,63, H 6,43. Gef. C 73,87, 73,93, H 6,24, 6,40.

N-(4'-Benzyloxy-phenylacetyl)-4-benzyloxy-3-methoxy-β-phenyläthylamin (IX).

a) Durch Benzylieren vorstehender Verbindung. In 20 ccm absol. Äthanol werden 0,12 g (0,0051 Mole) Na, anschließend 2,0 g (= 0,0051 Mole) N-(4'-Benzyloxyphenylacetyl)-4-oxy-3-methoxy-β-phenyläthylamin (XI) gelöst und 0,64 g (= 0,0051 Mole) frisch dest. Benzylchlorid zugefügt. Diese Lösung wird in einer Schliffapparatur unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit 3 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, wobei sich nach kurzer Zeit eine Trübung, dann ein Niederschlag von NaCl bildet. Die Lösung wird heiß filtriert und das Filtrat in einer Kältemischung gekühlt. Das Amid kristallisiert in einer Ausbeute von 2,1 g (= 86%) aus. Nach Umkristallisieren aus Äthanol wird das Amid in farblosen, verfilzten Nadeln vom Schmp. 118° erhalten.

Der Mischschmp. bewies die Identität mit der unter b auf direktem Weg erhaltenen Verbindung.

b) Aus 4-Benzyloxy-3-methoxy-β-phenyläthylamin. Eine Lösung von 3,1 g (= 0,012 Mole) 4-Benzyloxy-3-methoxy-β-phenyläthylamin[12] in 15 ccm Benzol wird mit 0,5 g (= 0,0125 Mole) NaOH in 20 ccm Wasser versetzt und in einer Stöpselflasche auf 0° abgekühlt. Eine Lösung von 3,14 g (= 0,012 Mole) 4-Benzyloxy-phenylessigsäurechlorid (VII) in 30 ccm Äther wird in mehreren Anteilen obiger Mischung unter kräftigem Schütteln zugefügt, wobei sich alsbald ein klebriger Niederschlag auszuscheiden beginnt. Nach ungefähr 30 Min. wird die Hauptmenge des Äthers entfernt, bei erneutem Schütteln ballt sich der Niederschlag zusammen und kann filtriert werden. Ausbeute 5,2 g (= 90%), aus Äthanol umkristallisiert 4,1 g (= 71%) farbloser Nadeln vom Schmp. 118°.

$C_{31}H_{31}O_4N$. Ber. C 77,31, H 6,49. Gef. C 77,22, 77,46, H 6,35, 6,45.

1-(4'-Benzyloxy-benzyl)-3,4-dihydro-6-methoxy-7-benzyloxy-isochinolin (XII). 4,1 g (= 0,0085 Mole) N-(4'-Benzyloxy-phenylacetyl)-4-benzyloxy-3-methoxy-β-phenyläthylamin (IX) werden in 20 ccm absol. Chloroform in einem Schliffrundkolben durch gelindes Erwärmen gelöst. In die in einer Eis-Kochsalz-Mischung gut gekühlte Lösung werden 4,4 g (= 0,021 Mole =

= 2,5facher Überschuß, bezogen auf das Amid) feinst pulveris. Phosphorpentachlorid im Verlauf von ungefähr 10 Min. eingetragen. Danach verbleibt der Rundkolben, mit einem Calciumchloridröhrchen versehen, in der Kältemischung, die jedoch nicht erneuert wird, so daß der Kolbeninhalt sich langsam auf Zimmertemp. erwärmen kann. Nach 24 Stdn. gießt man die gelbe Lösung in 150 ccm absol. Äther, wobei sich gelbe, klebrige Kristallmassen abscheiden, die nach 12 Stdn. guter Kühlung soweit erstarren, daß sie abgesaugt werden können. Man erhält so nach dem Trocknen 4,5 g eines noch phosphorpentachloridhaltigen Produktes; dieses wird sofort in 15 ccm gut gekühltes absol. Methanol eingetragen, wobei das Phosphorpentachlorid in Lösung geht. Nach mehrstünd. Kühlung saugt man das farblose Chlorhydrat ab. Ausbeute 3,1 g (= 73%) vom Schmp. 160 bis 162°.

Nach 2maligem Lösen in 6 ccm absol. Chloroform und Ausfällen der heißen Lösung mit 8 ccm Essigester erhöht sich der Schmp. auf 164 bis 165°.

$C_{31}H_{30}O_3NCl$. Ber. Cl 7,09. Gef. Cl 7,12, 7,23.

Pikrat. 102 mg des Chlorhydrates werden in 4 ccm Äthanol gelöst, mit 60 mg Pikrinsäure in 2 ccm Äthanol gefällt und ergeben nach guter Kühlung 140 mg gelber Prismen. Aus Äthanol umkristallisiert erhält man das Pikrat mit einem Schmp. von 165 bis 166° (Zers.).

$C_{37}H_{32}O_{10}N_4$. Ber. C 64,15, H 4,66. Gef. C 64,02, 64,00, H 4,51, 4,70.

1,2-Dehydro-coclaurin (XIII). In einem mit Gaseinleitungsrohr und absteigendem Kühler versehenen 2fach tubulierten Rundkolben werden 1,5 g (= 0,003 Mole) 1-(4′-Benzyloxy-benzyl)-3,4-dihydro-6-methoxy-7-benzyloxy-isochinolin-chlorhydrat mit 60 ccm 20%iger Salzsäure im Stickstoffstrom in einem Ölbad erhitzt, wobei die Temp. des Bades auf 150° gehalten wird. Im Verlauf der Destillation geht das Chlorhydrat der benzylierten Base in Lösung und Benzylchlorid geht mit der Salzsäure über. Die Destillation wird unterbrochen, sobald nur mehr reine Salzsäure überdestilliert, was in ungefähr 1 bis 2 Stdn. eintritt. Der Kolbeninhalt wird nun unter vermindertem Druck zur Trockene gedampft; das 1,2-Dehydro-coclaurin-chlorhydrat hinterbleibt als amorphe, schwach gelbliche Masse, die über KOH getrocknet wird. Ausbeute fast quantitativ. Zur Weiterverarbeitung ist eine Reinigung nicht erforderlich.

Pikrat. 100 mg 1,2-Dehydro-coclaurin-chlorhydrat in 3 ccm Wasser gelöst und mit 80 mg Natriumpikrat in 2 ccm Wasser versetzt, geben 120 mg Pikrat. Dieses wurde zur Analyse 1mal aus Äthanol umkristallisiert und in orange Prismen vom Schmp. 200 bis 201° (Zers.) erhalten.

$C_{23}H_{20}O_{10}N_4$. Ber. C 53,90, H 3,93. Gef. C 54,19, 54,27, H 4,00, 4,06.

Coclaurin-chlorhydrat (XIV). 950 mg (= 0,0028 Mole) 1,2-Dehydro-coclaurin-chlorhydrat werden in 60 ccm Wasser gelöst und in den Trichter einer Tropfschüttelente gefüllt. Im Kolben werden 100 mg Platinoxyd nach *Adams*[17] mit 30 ccm Wasser überschichtet und in einer H_2-Atmosphäre 30 Min. lang geschüttelt. Hierauf wird die Lösung des Chlorhydrats zufließen gelassen und erneut 1 Std. geschüttelt. Die Hydrierung kommt nach einem Verbrauch von 80 ccm H_2 zum Stillstand und die anfangs schwach gelbe Lösung wird vollständig farblos. Vom Katalysator abfiltriert, dampft man das Filtrat unter vermindertem Druck fast zur Trockene, wobei das Coclaurin-chlorhydrat zum Teil auskristallisiert. Es wird durch kurzes Erhitzen wieder in Lösung gebracht, aus dem Kolben herausgespült und

unter guter Kühlung auskristallisieren gelassen. Ausbeute 812 mg (= 85%) vom Schmp. 252 bis 255° (Zers.).

Zur Analyse wurde das Chlorhydrat 3mal aus Äthanol umkristallisiert und so in farblosen Nadeln vom Schmp. 255 bis 256° (Zers.) erhalten. *Finkelstein*[4] gibt einen Schmp. von 259 bis 261° an.

$C_{17}H_{20}O_3NCl \cdot H_2O$. Ber. C 60,09, H 6,53, CH_3O 9,13.
Gef. C 59,98, 60,09, H 6,50, 6,80, CH_3O 9,07.

Durch 4stündiges Trocknen über P_2O_5 bei 120° und 1 Torr wird das Kristallwasser zur Hälfte entfernt.

$C_{17}H_{20}O_3NCl \cdot {}^1/_2\, H_2O$. Ber. C 61,72, H 6,40. Gef. C 62,12, 62,26, H 6,41, 6,35.

Zweiter Teil.

Eine weitere Synthese der 4-Oxy-phenyl-essigsäure.

4-Oxy-benzyl-rhodanin. 12,2 g (= 0,1 Mol) 4-Oxy-benzaldehyd, 13,3 g (= 0,1 Mol) Rhodanin und 25 g frisch geschmolzenes Natriumacetat werden in 67 ccm Eisessig in einem Ölbad 45 Min. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die anfangs grüne Lösung schlägt bald nach rot um und rotbraune Kristalle scheiden sich aus. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsprodukt in 500 ccm Wasser eingetragen, 3 Stdn. mechanisch gerührt, abgesaugt, gründlich mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 16,7 g (= 71%). Schmp. 275 bis 277°.

α-Thioketo-β-(4-oxy-phenyl)-brenztraubensäure. 12,0 g (= 0,51 Mole) 4-Oxy-benzal-rhodanin werden mit 82 ccm 15%iger wäßr. NaOH 90 Min. mit aufgesetztem Rückflußkühler auf 100° erhitzt. Die tiefdunkelrote Lösung hellt sich hierbei merklich auf, wird danach durch eine Glassinternutsche filtriert, auf — 15° abgekühlt und mit 85 ccm 10%iger Salzsäure, die ebenfalls auf — 15° gekühlt wird, in einem Guß angesäuert. Der dabei entstehende fahlgelbe Niederschlag wird nach 24stünd. Stehen im Eisschrank kristallin und läßt sich dann glatt absaugen. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen über festem KOH erhält man die Thioketosäure als feinkristallines gelbes Pulver in einer Ausbeute von 9,0 g (= 90%).

β-(4-Oxyphenyl)-brenztraubensäure-oxim. 7,2 g Hydroxylamin-chlorhydrat werden in 7 ccm Wasser suspendiert und mit einer Lösung von 2,7 g Na in 70 ccm Äthanol versetzt. Das ausgefallene NaCl wird abgesaugt.

7,5 g α-Thioketo-β-(4-oxyphenyl)-brenztraubensäure werden mit obiger Lösung der freien Hydroxylaminbase 1 Std. am Wasserbad unter Rückfluß gekocht. Unter heftiger H_2S-Entwicklung fällt ein hellgelber Niederschlag aus. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck im CO_2-Strom entfernt; der kristalline Rückstand in 57 ccm 5%iger wäßr. NaOH gelöst, filtriert und in einer Kältemischung gekühlt. Nach dem Ansäuern mit 55 ccm 10%iger Salzsäure und kurzem Kratzen an der Gefäßwand fällt das Oxim in fahlgelben Blättchen aus. Abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen: 4,5 g (= 60%). Schmp. 168 bis 169°.

4-Acetoxy-benzylcyanid. 2,5 g β-(4-Oxyphenyl)-brenztraubensäureoxim werden mit 12 ccm Essigsäureanhydrid erwärmt, wobei kräftige CO_2-Entwicklung eintritt. Danach wird die Lösung 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht und anschließend unter vermindertem Druck das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird in 40 ccm Benzol aufgenommen, mit Wasser, dann mit 1%iger Natriumbikarbonatlösung, schließlich wieder mit Wasser gewaschen und mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung

des Benzols unter vermindertem Druck wird der Rückstand in einem Säbelkolben bei einer Badtemp. von 180° und einem Druck von 1 Torr destilliert. Ausbeute 1,7 g (= 76%) vom Schmp. 50°.

4-Oxy-phenylessigsäure. 1,3 g 4-Acetoxy-benzylcyanid werden in 13 ccm Äthanol gelöst, mit 2 g KOH in 12 ccm Wasser versetzt und 10 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Lösung wurde filtriert, unter vermindertem Druck stark eingeengt, gekühlt und mit 10 ccm Salzsäure (1 : 1) angesäuert. Der ausfallende dichte, schwach gelbliche Niederschlag wird nach guter Kühlung abgesaugt und über festem KOH getrocknet. Ausbeute 0,9 g (= 80%) vom Schmp. 151 bis 152°.

Sublimation bei 1 Torr und 160° Badtemp. erhöht den Schmp. auf 153°, ist aber für die Weiterverarbeitung nicht notwendig.

Zusammenfassung.

Die Synthese des d,l-Coclaurins wird beschrieben. Für das Ausgangsprodukt, das 4-Oxy-3-methoxy-β-phenyläthylamin wird eine verbesserte Arbeitsvorschrift angegeben. Die 4-Oxyphenylessigsäure, die als Zwischenprodukt notwendig war, wurde auf zwei neuen Wegen hergestellt.

Über die Alkaloide der Granatapfelbaumrinde.

Von

F. Galinovsky und O. Vogl.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 31. März 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1952.)

Die Alkaloide des Granatapfelbaumes (Punica granatum L.) wurden erstmalig 1878 von *Ch. Tanret*[1] chemisch untersucht. Aus der Wurzelrinde konnten insgesamt vier Alkaloide isoliert werden, wie sich später zeigte, zwei sekundäre und zwei tertiäre Basen. Von den beiden flüssigen sekundären Basen war eine optisch aktiv und in überwiegender Menge vorhanden. Sie wurde Pelletierin genannt. Die zweite war nach den Untersuchungen *Tanrets* die racemische Form dieser Base und wurde von ihm als Isopelletierin bezeichnet. Von den tertiären Basen war eine kristallisiert und optisch inaktiv, sie wurde von *Tanret* Pseudopelletierin genannt, während die zweite Base flüssig und optisch aktiv war und als Methylpelletierin bezeichnet wurde.

20 Jahre später fügte *Piccinini*[2] diesen vier Alkaloiden der Granatapfelbaumrinde noch ein fünftes hinzu. Er isolierte eine tertiäre Base, die dem Methylpelletierin *Tanrets* sehr ähnlich war, sich aber doch in einigen Eigenschaften von ihm unterschied. Er wies schon damals darauf hin, daß es sich bei dieser als Isomethylpelletierin bezeichneten Base um ein Ringhomologes des Hygrins handeln dürfte.

Während das kristallisierte Pseudopelletierin größeres Interesse erregte und auch die Struktur dieses Alkaloids bald sichergestellt werden konnte, wurden die flüssigen Basen, denen die der Droge eigene anthelminthische Wirkung zugeschrieben wird, erst wieder von *Heß*[3] und seinen Mitarb. in mehreren Arbeiten näher untersucht. Seine Ergebnisse wichen von denen *Tanrets* in mancher Beziehung ab. Vor

---

[1] *Ch. Tanret*, C. R. Acad. Sci. Paris **86**, 1270 (1878); **88**, 716 (1879); **90**, 695 (1880).

[2] *A. Piccinini*, Gazz. chim. Ital. **29 II**, 311 (1899).

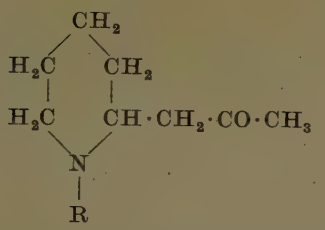
[3] I. Mitt.: *K. Heß*, Ber. dtsch. chem. Ges. **50**, 368 (1917).

allem konnten aus der Rinde keine optisch aktiven Alkaloide isoliert werden[4]. Die flüssige, sekundäre Base, die in größerer Menge in der Rinde vorkommt, die *Heß* aber im Gegensatz zu *Tanret* optisch inaktiv erhielt, also das *Tanret*sche Isopelletierin, nannte er Pelletierin[3]. Von tertiären Basen fand er[5], abgesehen vom kristallisierten Pseudopelletierin, eine Base, die identisch schien mit *Piccininis*[2] Isomethylpelletierin. Sie wurde Methylisopelletierin genannt. Schließlich wurde auch die sekundäre Base dazu, das Isopelletierin, gefunden. Die von *Heß* verwendete Methode zur Abtrennung des Isopelletierins von der anderen sekundären Base, dem Pelletierin, war etwas ungewöhnlich[6]. Die sekundären Basen wurden zuerst von den tertiären durch Überführung in die Urethane und darauffolgende fraktionierte Destillation getrennt. Die Urethane wurden dann mit alkohol. Lauge verseift, wobei die Verseifung des Pelletierin-urethans undestillierbare Verharzungsprodukte lieferte, während die des Isopelletierin-urethans glatt verlief. Diese Trennung durch Verharzenlassen des Pelletierins wurde durch Stehenlassen des erhaltenen Basengemisches an der Luft noch vervollständigt. Aus 1 kg Rinde, die noch 1,8 g Pseudopelletierin, 0,22 g Methylisopelletierin und 0,52 g Pelletierin enthielt, wurden so 0,015 g Isopelletierin gewonnen. Das Isopelletierin soll also nach diesen Angaben im Alkaloidgemisch der Granatapfelbaumrinde nur zu etwa 0,6% enthalten sein.

Die Konstitution des Isopelletierins und des Methylisopelletierins wurde von *Meisenheimer* und *Mahler*[7] sichergestellt. Es handelt sich um das 1-(α-Piperidyl)-propan-2-on (I) bzw. die am Stickstoff methylierte Verbindung (II). Für das Pelletierin glaubten *Heß* und *Eichel*[8] die Konstitution eines β-(2-Piperidyl)-propionaldehyds bewiesen zu haben. Wie wir aber in einer vor kurzem erschienenen Arbeit[9] zeigen konnten, besitzt der synthetische Aldehyd andere Eigenschaften, als sie für das Pelletierin in der Literatur beschrieben sind. Zur weiteren Klärung der Frage haben wir deshalb eine neuerliche Untersuchung der Alkaloide des Granatapfelbaumes begonnen und berichten in dieser Arbeit über unsere vorläufigen Ergebnisse.

Wir untersuchten zuerst eine Probe von Pelletierin-hydrobromid der Fa. *E. Merck*, Darmstadt[10]. Zur Abtrennung der sekundären von den tertiären Basen benzoylierten wir das in Freiheit gesetzte Basengemisch nach *Schotten-Baumann*. Durch Destillation im Vak. konnte das N-Benzoylderivat leicht von den tiefersiedenden tertiären Basen,

[4] *K. Heß* und *A. Eichel*, Ber. dtsch. chem. Ges. **50**, 380, 1386 (1917).
[5] *K. Heß* und *A. Eichel*, Ber. dtsch. chem. Ges. **50**, 380 (1917).
[6] *K. Heß*, Ber. dtsch. chem. Ges. **52**, 1005 (1919).
[7] *J. Meisenheimer* und *E. Mahler*, Liebigs Ann. Chem. **462**, 301 (1929).
[8] Ber. dtsch. chem. Ges. **50**, 1192 (1917).
[9] *F. Galinovsky*, *O. Vogl* und *R. Weiser*, Mh. Chem. **83**, 114 (1952).



I: R = H
II: R = CH_3
III: R = $CO \cdot C_6H_5$
IV: R = $CO \cdot CH_3$
V: R = C_2H_5

hauptsächlich Pseudopelletierin, getrennt werden. Die Benzoylverbindung kristallisierte und schmolz nach dem Umlösen bei 72 bis 74°. In der Literatur ist für das N-Benzoylderivat des Pelletierins ein Schmp. von 75° angegeben[3], während das N-Benzoyl-isopelletierin noch nicht beschrieben ist. Das von uns hergestellte N-Benzoylderivat (III) des synthetischen Isopelletierins, das mittels eines kombinierten Verfahrens nach *Wibaut*[11] und *Meisenheimer*[7] (siehe experim. Teil) dargestellt wurde, schmolz nun ebenfalls bei 72 bis 74° und war nach dem Mischschmp. identisch mit der Benzoylverbindung aus dem Pelletierin-hydrobromid „Merck". Der Menge nach bestand das Basengemisch zu etwas mehr als der Hälfte aus sekundärer Base. Da das Benzoylderivat nach der Destillation schon ziemlich rein anfiel, bestand das untersuchte Pelletierin-hydrobromid also zu etwa 50% aus dem Salz des Isopelletierins, nach den bisher aus der Granatapfelbaumrinde erhaltenen sehr geringen Mengen an Isopelletierin ein sehr überraschendes Resultat.

Um dieses Ergebnis weiter zu sichern, wurde in einem zweiten Versuch das Basengemisch mit Essigsäureanhydrid acetyliert, das N-Acetyl-isopelletierin (IV) vom Pseudopelletierin durch Destillation im Vak. getrennt und weiter mit überschüssigem $LiAlH_4$ reduziert, wobei die Acetylgruppe in die C_2H_5-Gruppe[12] und die CO-Gruppe in die CHOH-Gruppe überging. Das 1-(α-N-Äthyl-piperidyl)-propan-2-ol wurde dann mit CrO_3 zum Aminoketon oxydiert, das sich nach allen Eigenschaften, den Schmelzpunkten des Pikrats und Pikronolats wieder identisch erwies mit synthetischem N-Äthyl-isopelletierin (V).

Das zum Vergleich benötigte N-Äthyl-isopelletierin wurde synthetisch auf zweierlei Art erhalten. Erstens durch Acetylierung des synthetischen Isopelletierins, Reduktion mit $LiAlH_4$ und Oxydation des Propanols, wie oben beschrieben, und zweitens aus N-Äthyl-α-piperidon durch Reduktion mit $^1/_4$ Mol $LiAlH_4$ und Umsetzung des Reaktionsproduktes

[10] Das Präparat stammte aus der Alkaloidsammlung von Prof. *E. Späth* †. Es dürfte zirka 25 Jahre alt sein und enthält nach unseren Versuchen die Hydrobromide der Gesamtbasen der Rinde.

[11] *J. P. Wibaut* und *J. I. De Jong*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **68**, 485 (1949).

[12] Dieses Verfahren ist sehr geeignet zur Darstellung reiner äthylierter Amine. Siehe dazu *F. Wessely* und *W. Swoboda*, Mh. Chem. **82**, 620 (1951).

mit Acetondicarbonsäure analog einem unlängst von uns angegebenen Verfahren zur Synthese von Hygrin und Methylisopelletierin[13]. Die auf diesen beiden verschiedenen Wegen erhaltenen Verbindungen waren identisch.

Wir hatten schließlich noch eine mehrere Jahre alte Probe einer Granatapfelbaumrinde zur Verfügung[14], aus der wir durch Extraktion mit Methylalkohol die Alkaloide gewannen, um sie dann in üblicher Weise rein darzustellen. Das Basengemisch erwies sich als optisch inaktiv. Es wurde nun, so wie oben beschrieben, das Isopelletierin als N-Benzoylderivat isoliert. Die Verbindung konnte aus dem Basengemisch in mehr als 30%iger Ausbeute erhalten werden, also wieder in weit größerer Menge, als nach den bisherigen Angaben über das Vorkommen von Isopelletierin in Punica granatum zu erwarten war. Daß das Pelletierin-hydrobromid „Merck" noch mehr Isopelletierin enthielt, kann, abgesehen davon, daß die Alkaloide verschiedener Rinden auch verschieden zusammengesetzt sein können, auch damit erklärt werden, daß bei der Darstellung und Reinigung des Hydrobromids der Gesamtbasen eine Anreicherung des Isopelletierins erfolgt war.

Nach diesen Ergebnissen liegt die Vermutung nahe, daß das Isopelletierin nach dem Pseudopelletierin im Alkaloidgemisch der Granatapfelbaumrinde überhaupt in zweitgrößter Menge vorkommt und das sogenannte Pelletierin der Literatur und der Lehrbücher eigentlich Isopelletierin ist. Wir wollen dieses aus den bisherigen Untersuchungen sich ergebende Resultat noch weiter durch Untersuchung anderer Rindenproben erhärten und sichern und veröffentlichen die bisher erhaltenen Ergebnisse nur aus dem Grunde schon jetzt, weil bis zur Beschaffung weiterer genügender Rindenmengen vermutlich einige Zeit verstreichen wird.

Eine andere nicht entschiedene Frage ist noch, ob die flüssigen Alkaloide von Punica granatum optisch aktiv in der Rinde vorkommen oder nicht bzw. ob die Inaktivität auf Racemisierung bei der Aufarbeitung der Alkaloide zurückzuführen ist. Wir wollen uns auch mit diesen Fragen beschäftigen und zu diesem Zwecke die Racemisierung und ihre Geschwindigkeit unter verschiedenen Bedingungen an optisch aktivem synthetischem Isopelletierin und Methylisopelletierin studieren.

Experimenteller Teil.

Synthetisches Isopelletierin und N-Äthylisopelletierin.

Isopelletierin (I). Das als Ausgangsmaterial verwendete 1-(α-Pyridyl)-propan-2-on wurde nach *Wibaut* und *De Jong*[11] aus α-Picolyl-Li und Acetonitril und sofortige Verseifung des entstandenen Ketimids dargestellt. Die

[13] *F. Galinovsky, A. Wagner* und *R. Weiser*, Mh. Chem. **82**, 551 (1951).

[14] Für die Beschaffung der Rinde danken wir Herrn Dr. *Bruno Camerino*, Milano, herzlichst.

katalytische Reduktion mit PtO_2 wurde bis zum 1-(α-Piperidyl)-propan-2-ol geführt und dieses wieder nach *Meisenheimer* und *Mahler*[15] mit CrO_3 zum Keton oxydiert. Dieser Umweg über den Alkohol hat sich als zweckmäßig erwiesen, da die so erhaltenen Produkte sehr rein waren und die beiden Stufen, Reduktion wie Oxydation, sehr gute Ausbeuten lieferten.

4,4 g frisch dest. 1-(α-Pyridyl)-propan-2-on wurden in 60 ml eines Gemisches von absol. Alkohol und Eisessig (1 : 1) mit Pt aus 0,50 g PtO_2 hydriert. Nach 10 Stdn. war die Hydrierung beendet, der H_2-Verbrauch betrug 3105 ml, während sich für die Aufnahme von 4 Mol. H_2 ein Verbrauch von 3092 ml (10°, 745 Torr) berechnen ließ. Die vom Katalysator abfiltrierte Lösung wurde im Vak. eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, stark alkalisch gemacht und mit Äther erschöpfend ausgezogen. Der Ätherrückstand wurde im Kugelrohr destilliert. $Sdp._{12}$ 115 bis 120° (Luftbad). Das Destillat kristallisierte. Der Schmp. lag nach dem Umlösen aus Äther oder Benzol bei 62 bis 64°.

Die Oxydation des Aminoalkohols wurde genau so durchgeführt, wie *Meisenheimer* und *Mahler*[15] angeben. Ausbeute durchschnittlich 80 bis 90% d. Th. Das Isopelletierin ging im Wasserstrahlvak. bei einer Luftbadtemp. von 100° über. Das leichtbewegliche Öl war im Vak. beständig, färbte sich aber an der Luft bald braun.

Das Pikrat wurde aus Alkohol umgelöst und schmolz im Vak.-Röhrchen bei 148 bis 149°. Das Pikrolonat, in alkohol. Lösung hergestellt und umgelöst, zeigte einen Schmp. (u. Zers.) von 178 bis 180° (Vak.-Röhrchen). Der Schmp. war früher[13] etwas zu hoch angegeben worden.

N-Benzoylderivat. 0,50 g Isopelletierin in 10 ml 30%iger NaOH wurden unter Schütteln tropfenweise mit 0,6 g Benzoylchlorid versetzt. Es wurde weiter geschüttelt, bis das Benzoylchlorid aufgebraucht war ($^1/_2$ Std.), einige Stdn. stehen gelassen und mit Äther extrahiert. Das N-Benzoyl-isopelletierin (III) destillierte bei 0,1 Torr bei 170 bis 180° (Luftbad). Es kristallisierte nach einigem Stehen und konnte aus absol. Äther umgelöst werden. Schmp. der in schönen Tafeln kristallisierten Verbindung 72 bis 74°. Trübe Schmelze, vorher Sintern.)

$C_{15}H_{19}O_2N$. Ber. N 5,71. Gef. N 5,90.

N-Äthyl-isopelletierin (V).

A. Aus Isopelletierin. 0,80 g Isopelletierin wurden mit 3 ml Essigsäureanhydrid 16 Stdn. bei Zimmertemp. stehen gelassen. Unter Kühlung wurde das überschüssige Essigsäureanhydrid mit Lauge zersetzt und die Lösung erschöpfend mit Äther extrahiert. Das zurückbleibende N-Acetyl-isopelletierin (IV) stellte ein bewegliches Öl vor und ging bei 0,1 Torr bei 110 bis 115° Luftbadtemp. über.

0,78 g Acetylderivat wurden in 20 ml absol. Äther gelöst und zu einer Lösung von 0,4 g $LiAlH_4$ in 50 ml Äther zutropfen gelassen, noch 2 Stdn. zum Sieden erhitzt, stark alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt. Das 1-(α-N-Äthyl-piperidyl)-propan-2-ol war ein basisch riechendes Öl, das im Wasserstrahlvak. bei 105 bis 110° (Luftbad) überging. Ausbeute 0,72 g.

0,48 g des Propanols in 6 ml Eisessig wurden mit 0,25 g CrO_3, das in wenig Wasser gelöst war, tropfenweise versetzt und 1 Std. am lebhaft siedenden Wasserbad erhitzt. Die Chromsäure war dann völlig verbraucht und

[15] Liebigs Ann. Chem. **462**, 313 (1929).

die grüne Lösung wurde im Vak. zur Trockene eingedampft, mit wenig Wasser aufgenommen, mit 20%iger Lauge alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt. Das so erhaltene N-Äthyl-isopelletierin (V) stellte ein farbloses, an der Luft relativ beständiges, leicht bewegliches Öl dar. $Sdp._{10}$ 95 bis 100°. Ausbeute 0,42 g.

Pikrat. Aus Alkohol. Schmp. 141 bis 142° (Vak.-Röhrchen).

$C_{10}H_{19}ON \cdot C_6H_3O_7N_3$. Ber. N 14,07. Gef. N 14,14.

Pikrolonat. Aus Alkohol braune Kristalldrusen. Schmp. im Vak.-Röhrchen 136 bis 137° (u. Zers.).

$C_{10}H_{19}ON \cdot C_{10}H_8O_5N_4$. Ber. N 16,16. Gef. N 16,13.

B. Aus N-Äthyl-α-piperidon. N-Äthyl-α-pyridon, das durch Oxydation des quartären Salzes aus Pyridin und Diäthylsulfat mit Kaliumferricyanid gewonnen wurde, ging bei der Hydrierung mit PtO_2 als Katalysator in wäßr. Lösung glatt in das N-Äthyl-α-piperidon über, das der wäßr. Lösung durch erschöpfende Extraktion mit Äther entzogen wurde. $Sdp._{10}$ 105° (Luftbadtemp.).

Reduktion des N-Äthyl-α-piperidons mit $LiAlH_4$ und Umsetzung mit Acetondicarbonsäure. 4,27 g N-Äthyl-α-piperidon in 150 ml absol. Äther wurden mit einer Lösung von 0,42 g $LiAlH_4$ in 150 ml Äther reduziert, $^1/_2$ Std. zum Sieden erhitzt und unter Eiskühlung mit 300 ml Phosphatpufferlösung von pH 7, die 5,5 g Acetondicarbonsäure und 2,85 g NaOH gelöst enthielt, zersetzt. Der Äther wurde im Vak. abdestilliert und die Lösung unter öfterem Umschütteln 44 Stdn. bei Zimmertemp. stehen gelassen. Hierauf wurde angesäuert (Kongopapier) und $^1/_2$ Std. am siedenden Wasserbad erhitzt, im Vak. auf zirka 100 ml eingeengt und mit Äther extrahiert. Dann wurde stark alkalisch gemacht und zur Isolierung der Basen wieder mit Äther extrahiert. Ausbeute 4,40 g. Die Basen stellten ein Gemisch von N-Äthyl-isopelletierin (V) und 1,3-Di-(α-N-äthyl-piperidyl)-propan-2-on dar. Sie wurden durch Destillation voneinander getrennt. Es wurden 2,65 g N-Äthyl-isopelletierin (47% d. Th.) und 1,62 g (16% d. Th.) der hochsiedenden Fraktion ($Sdp._{0,1}$ 140 bis 150°) erhalten. Das Pikrat und Pikrolonat der tiefsiedenden Base waren identisch mit den gleichen Derivaten der nach A erhaltenen Verbindung.

Abtrennung von N-Benzoyl-isopelletierin und N-Äthyl-isopelletierin aus den Gesamtbasen von Punica granatum.

A. Aus Pelletierin-hydrobromid „Merck". 0,363 g des Salzes wurden in wenig Wasser gelöst, mit 1 ml 20%iger NaOH versetzt und mit 20 Tropfen Benzoylchlorid in üblicher Weise benzoyliert. Durch Ätherextraktion und Destillation wurde eine bei 10 Torr und 100 bis 110° (Luftbad) übergehende tertiäre Basenfraktion erhalten, die bald kristallisierte, während das Benzoylprodukt bei 0,1 Torr bei 180° destillierte. Es wog 0,216 g und schmolz nach dem Umlösen bei 72 bis 74°. Der Mischschmp. mit N-Benzoyl-isopelletierin lag bei der gleichen Temp.

0,121 g frisch dest., aus dem Pelletierin-hydrobromid hergestelltes Basengemisch wurde mit 1 ml Essigsäureanhydrid acetyliert und nach Zersetzung des überschüssigen Anhydrids das Acetylprodukt mit Äther aus der sauren Lösung extrahiert. Der Ätherrückstand wog 0,076 g, während aus der alkalisch gemachten Lösung durch Ätherextraktion dann 0,054 g tertiäre Basen gewonnen wurden. Die acetylierte Base ($Sdp._{0,1}$ 110°) wurde in 10 ml absol.

Äther gelöst und zu einer Lösung von 0,09 g $LiAlH_4$ in 20 ml Äther zutropfen gelassen, 1 Std. gekocht, mit Wasser zersetzt und mit Äther extrahiert. Das Reduktionsprodukt wurde ohne weitere Reinigung sofort in 1 ml Eisessig mit 0,06 g CrO_3 am Wasserbad oxydiert, der Eisessig im Vak. abgedampft, der Rückstand mit Lauge aufgenommen und mit Äther extrahiert. Durch Destillation ($Sdp._{10}$ 95 bis 100°) wurden 0,037 g Base erhalten. Das Pikrat wurde in ätherischer Lösung gefällt und das kristallin ausgefallene Pikrat aus Alkohol umgelöst. Schmp. 141°. Nach dem Mischschmp. war es identisch mit N-Äthyl-isopelletierin-pikrat.

B. Aus Granatapfelbaumrinde. 78 g feingemahlene Rinde wurden im Soxhlet mit Methanol 2 Tage extrahiert, der Extrakt mit 2 ml konz. HCl versetzt und im Vak. eingedampft. Nun wurde mit 100 ml 1 n HCl aufgenommen, die salzsaure Lösung mit Chloroform erschöpfend ausgeschüttelt, dann alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert. Bei der Destillation im Wasserstrahlvak. gingen bei 110 bis 120° (Kugelrohrdest., Luftbad) 0,077 g Alkaloide über, was einem Gehalt von 0,1% entspricht. 0,039 g des Basengemisches wurden in alkalischer Lösung mit 5 Tropfen Benzoylchlorid benzoyliert und wie oben aufgearbeitet. 0,021 g tertiäre Basen und 0,022 g Benzoylprodukt wurden erhalten. Diese aus Äther umgelöste Verbindung schmolz bei 72 bis 74° und war nach dem Mischschmp. identisch mit N-Benzoyl-isopelletierin.

Die Analysen wurden von Herrn Dr. *G. Kainz* im Mikrolaboratorium des II. Chemischen Institutes durchgeführt.

Elektronenmikroskopische Untersuchung krankhafter Verkalkungsherde in menschlichen Geweben*.

Von

F. Grasenick, A. Propst und **M. Ratzenhofer.**

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule und dem Pathologisch-Anatomischen Institut der Universität Graz.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 14. Mai 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juni 1952.)

Eine sehr häufig sekundäre Veränderung der Gewebe bei Krankheiten aller Art ist die Verkalkung. Hierunter versteht man im medizinisch-morphologischen Sprachgebrauch das Auftreten von Calciumverbindungen in den geschädigten Geweben, ohne auf die chemische Zusammensetzung der jeweils vorliegenden Verbindungen näher eingehen zu wollen. Wenn wir im folgenden den Ausdruck „Verkalkung" gebrauchen, so ist dies in diesem Sinne zu verstehen.

Morphologisch, im lichtmikroskopischen Präparat, äußert sich die „Verkalkung" im Auftreten krümeliger bis feinkörniger, staubähnlicher Partikel, die durch Hämatoxylin blau gefärbt werden. Die histochemischen Methoden zur näheren Identifizierung der betreffenden Calciumverbindungen sind jedoch umstritten. „Die meisten Verfahren stellen keine eigentlichen Calciumnachweismethoden dar . . . einige sind eigentlich Phosphat- oder Sulfatreaktionen und geben positive Resultate nur an Orten, wo Calcium in Form von Calciumphosphat bzw. -sulfat vorliegt"[1]. Bei vielen Methoden ist es außerdem schwierig oder unmöglich, das im Material nachgewiesene Calcium zu lokalisieren, das heißt seine Lage im Gewebe anzugeben. Das von *Scott* und *Packer* (1939) ausgearbeitete analytische Verfahren[2] gestattet zwar die Identifizierung und Lokalisie-

---

* Herrn Prof. Dr. *G. Jantsch* zum 70. Geburtstag gewidmet.

[1] *Fr. Roulet*, Methoden der pathologischen Histologie. Wien: Springer-Verlag. 1948.

[2] *D. Glick*, Techniques of Histo- and Cytochemistry. New York und London: Interscience Publ. 1949.

rung des Calciums im Gewebe, doch auch nur bei der für histologische Untersuchungen üblichen Vergrößerung und ohne über die Art der Calciumverbindungen Aufschluß geben zu können. Über die sublichtmikroskopische Feinstruktur der calciumhaltigen Stoffe und gleichzeitig über die Art der vorliegenden Calciumverbindungen bei der pathologischen Verkalkung herrscht bisher noch keine Klarheit.

Abb. 1. Kalkherd der Lunge, Fall 1. Nativ. Büschelförmig angeordnete Kristallnadeln im nekrotischen Gewebe. *e* = Einbuchtungen an ihrer Oberfläche. za. 144 000fach ($^4/_5$).

Wir nahmen nun elektronenoptische Untersuchungen vor: 1. um die sublichtmikroskopische Form der in den „Verkalkungsherden" vorliegenden calciumhaltigen Substanzen, 2. um gleichzeitig deren Lage im Gewebe kennenzulernen und schließlich, 3. um womöglich ihre chemische Zusammensetzung zu studieren.

Es standen uns zu diesem Zwecke 4 geeignete Fälle pathologischer Verkalkung zur Verfügung, und zwar Kalkherde aus Lungen und aus Lymphknoten. Das Material wurde bei der kurz nach dem Tode durchgeführten Obduktion gewonnen. Die orientierende histologische Voruntersuchung ergab in Gefrierschnittpräparaten jeweils eine fein-krümelige, bald gleichmäßige, bald ungleichmäßige Verkalkung nekrotischer Gewebsteile (Blaufärbung mit Hämatoxylin). Wir haben sodann einen

Teil der oben angegebenen speziellen histochemischen Kalkreaktionen ausgeführt. Ihr Ausfall war nach herrschender Auffassung so zu deuten, daß in den „Verkalkungsherden" außer Calcium selbst, Calciumphosphat, Calciumcarbonat, Calciumsulfat sowie fettsaures Calcium enthalten sein könnten.

Methode: Von der Schnittfläche des *unfixierten* Anteiles der Herde, der also unmittelbar auf die histologisch überprüften Teile folgte, wurde

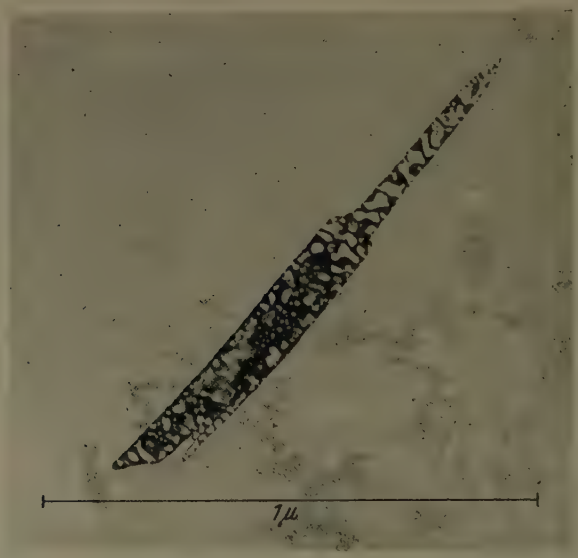
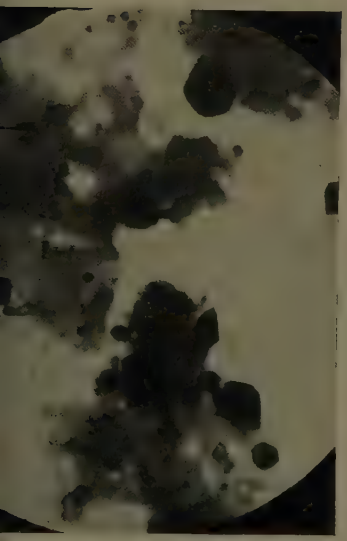


Abb. 2. Kalkherd der Lunge, Fall 1. Nativ. Freiliegende Kristallnadel mit deutlicher Innenstruktur. za. 72 000fach ($^9/_{10}$).

Material mit der ausgeglühten Platinöse abgestrichen, in destilliertem Wasser aufgeschwemmt, auf eine Blende gebracht und nativ, lediglich nach Auftrocknen untersucht.

Im *Lungenpräparat* (Fall 1, L. Oe. Nr. 1395/51, 34jähr. Frau) fanden sich, am besten bei 18000facher Vergrößerung, in den nekrotischen Gewebsformationen[3] mehrfach einzelne bzw. in losen Büscheln liegende *Kristallspieße* und *Nadeln* (Abb. 1). Diese Kristalle konnten außerdem auch völlig isoliert angetroffen werden (Abb. 2), so daß sie der Betrachtung leichter zugänglich waren. Am besten ließen sie sich im Dunkelfeld auffinden, in dem sie mehr oder weniger hell aufleuchteten. Ihre Oberfläche war teils glatt, teils mit seichten Einbuchtungen versehen (Abb. 1, e). Zum Teil waren die Kristalle völlig durchstrahlbar, zum Teil undurchstrahlbar, wobei sich ein eigenartiger, oft regelmäßiger Wechsel von hellen und dunklen Anteilen darbot. Zuweilen ergab sich eine Art Kammerung bzw. rundlich-

[3] Systematische elektronenoptische Untersuchungen dieser Gewebsmassen führen wir seit längerer Zeit aus. Hierüber soll später berichtet werden.



a. Kalkherd der Lunge. Fall 2. Nativ.
ge, verschieden große kubische und
örmige Kristalle im nekrotischen Ge-
x = Kristallaggregat. za. 4600fach ($^{9}/_{10}$).

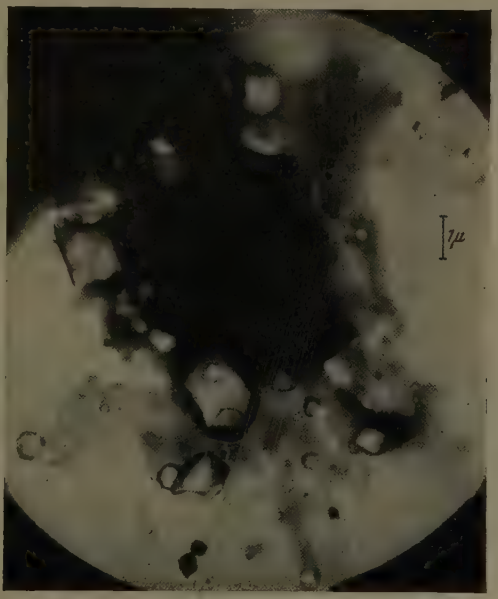


Abb. 3 b. Kalkherd der Lunge. Fall 2. So wie Abb. 5 a, nochmals mit Salzsäure 1 Std. behandelt. Zahllose, verschieden große kubische Kristalle im nekrotischen Gewebe (vgl. Abb. 3 a), völlig gelöst, teilweise gelöst, ungelöst. za. 6900fach ($^{4}/_{5}$).

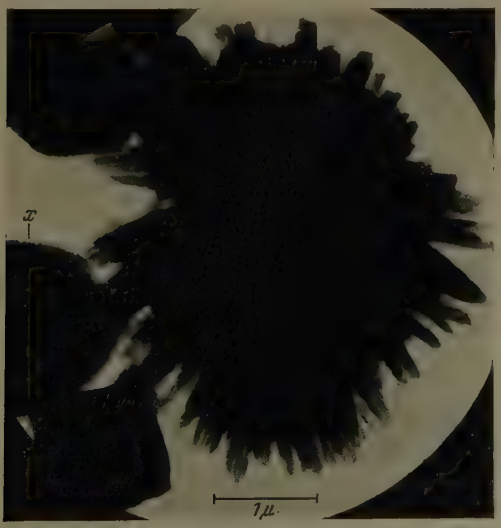


Abb. 4. Kalkherd der Lunge, Fall 2. Nativ. 4 würfelförmige Körper mit z. T. poröser Oberfläche, (x) und Aggregat aus Nadeln. za. 16 500fach ($^{4}/_{5}$).

poröse Struktur (Abb. 2). Ob es sich um eine Eigenstruktur oder um Ver-
änderung durch Strahlung handelt, ist nicht entschieden. Doch vermuten
wir ersteres, weil die Strahlungsdichte relativ sehr gering war.

Während uns im 1. Präparat nur Kristalle der beschriebenen Type be-
gegneten, ergab ein anderes, gleichfalls nativ untersuchtes Lungenpräparat
(Fall 2, L. Oe. Nr. 493/52, 80jähr. Mann) 2 verschiedene Kristallformen
nebeneinander (Abb. 3 a): außer den schon bekannten Spießen und Nadeln,
welche vielfach auch größere, ausgesprochen strahlig gebaute Aggregate
(Abb. 3 a, x) bilden, überwiegend *kubische Körper* (Oktaeder und Würfel,
siehe Abb. 3 bis 5), teils mit scharfen, teils mit abgerundeten Kanten und

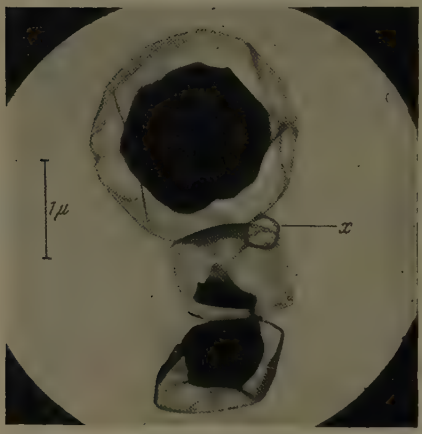


Abb. 5 a. Kalkherd der Lunge, Fall 2. Nativ, 10 Min. Salzsäureeinwirkung. Kohlehülle um die teilweise gelösten Kristalle. x = Hülle eines ganz gelösten Kristalls. za. 16 500fach ($^4/_5$).

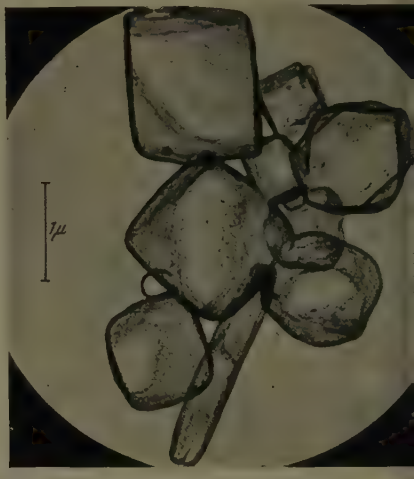


Abb. 5 b. Kalkherd der Lunge, Fall 2. So
Abb. 3 b, Kohlehüllen an Stelle der völlig
lösten Kristalle (Kubische Formen, eine Nad
za. 16 500fach ($^4/_5$).

Ecken. Ihre Größe ist sehr verschieden. Zumeist liegen sie in großer Zah
innerhalb der nekrotischen Gewebsmassen, in denen sie entstanden sind
(Abb. 3 a und 3 b), wie am besten die *stereoskopische Betrachtung* zeigt
die wir in allen Fällen angewandt haben.

Abb. 4 bringt beide Kristallformen bei 16 500facher Vergrößerung; sie
liegen hier fast völlig frei. Die strahligen Ausläufer des großen Aggregates
lassen wieder die bereits bekannten, fein strukturierten und zum Teil durch
strahlbaren Nadeln erkennen. Ihre Oberfläche ist scharf begrenzt. Die
anliegenden kubischen Kristalle zeigen in den Randpartien zum Teil eine
fein-poröse Struktur (Abb. 4, x).

Über die *Oberfläche* der Kristalle gibt dann Abb. 5 näheren Aufschluß.
Die Kristalle wurden zunächst mit einer leicht durchstrahlbaren struktur-
losen *Kohlehülle* umgeben. Über diese Methode wird von *F. Grasenick* und
R. Hefer berichtet werden. Hierauf wurde das Präparat (auf der gleichen
Blende) mit 1 Tropfen 1%iger Salzsäure 10 Min. lang behandelt. Nach
Waschen mit Aqua dest. zeigte die neuerliche Beobachtung, daß etwa die
Hälfte der Kristalle unverändert war. Bei den übrigen hingegen war die

Kohlehülle, welche die ursprüngliche Form der Körper überzogen hatte und allen ihren Feinheiten folgte, deutlich zu sehen. Die äußeren Anteile waren durch die Salzsäure gelöst, die Zentren dagegen noch erhalten. Beim oberen großen Kristall ist zwischen seiner facettierten Kohlehülle und der Oberfläche des gelösten Restes ein breiter Zwischenraum entstanden, im kleinen Körper (Abb. 5 a, Mitte) war der ungelöste Rest nur gering. Von einem sehr kleinen Kristall war nur mehr seine Kohlehülle zu sehen, die Substanz ganz gelöst (Abb. 5 a, x). Um die Lösungsbedingungen der Kristalle weiter zu prüfen, wurden die gleichen Präparate nochmals der Säurebehandlung unterzogen, und zwar 1 Std. lang. Bei der folgenden Musterung im Elektronenmikroskop stellte sich heraus, daß einige Kristalle noch immer ungelöst waren, die übrigen waren teilweise gelöst, viele waren auch völlig

Abb. 6. Emissionsspektrogramm des Restmaterials von Fall 2.

Quantitativ:				
Calcium	100			
Phosphor	12—15	Kupfer	0,5
Aluminium	2	Eisen	0,5
Magnesium	1	Silizium	0,5

gelöst (Abb. 3 b). Bei weiterer mehrstündiger Salzsäurebehandlung lösten sich alle Kristalle. In beiden letzteren Fällen zeigte die unverändert erhaltene Kohlehülle den Umriß der Kristalle im nativen Zustand an (Abb. 5 b). Sie sind meist facettiert, ihre Oberfläche ist, der fein-porösen Struktur (Abb. 4) entsprechend, rauh, wie chagrainiert.

Um die Identifizierung der vorgefundenen Kristalle zu erleichtern, wurde vom Restmaterial des Falles 2 eine *spektralanalytische Untersuchung* vorgenommen. Ihr Ergebnis wird in Abb. 6 wiedergegeben.

Die histochemische und spektralanalytische Gesamtanalyse ergab überwiegend Calcium. Dieser Umstand und der Reichtum an Kristallen im elektronenoptischen Bild lassen schließen, daß die Kristalle Calciumverbindungen sind. Die ergänzende *kristallographische Untersuchung* konnte hierzu noch folgendes beitragen: die Nadeln und ihre Aggregate können sowohl Calciumcarbonat als auch Calciumphosphat entsprechen. Bei den kubischen Formen ist eine organische Calciumverbindung wahrscheinlich; unter anderem ist an organische Calciumverbindungen zu denken.

Kalkherde wurden nicht nur in Lungen, sondern auch in 2 *Lymphknotenpräparaten* nach histologischer Voruntersuchung elektronenoptisch betrachtet (Fall 3 und 4). In einem Lymphknoten der Luftröhrengabelung (Fall 3, Path.-anat. Oe. Nr. 498/52, 75jähr. Frau) fanden sich gleichartige Kristalle wie im

Lungenpräparat Fall 2. In einem Halslymphknotenpräparat (Fall 4, L. Oe. Nr. 469/52, 61jähr. Frau) waren nur Nadeln der beschriebenen Art vorhanden.

Die genaue Zuordnung der einzelnen Kristallformen zu den histochemisch und spektralanalytisch nachgewiesenen Elementen ist durch elektronenmikroskopische Untersuchung in Verbindung mit der angeführten Umhüllungsmethode mit Kohlenstoff ohne weiteres möglich: sie gibt die Form und Oberflächenbeschaffenheit der Kristalle wieder, sie ermöglicht, besonders bei Betrachtung stereoskopischer Aufnahmen, die Lokalisation im Gewebe und sie gestattet überdies durch Anwendung spezifischer Lösungsmittel die chemische Identifizierung der Kristalle. Diese abschließenden Untersuchungen erfolgen später.

Zusammenfassung.

Über die bisherigen lichtmikroskopischen, histochemischen und die verschiedenen analytischen Untersuchungsmethoden hinausgehend, läßt die Elektronenmikroskopie weitere Aussagen über den pathologischen Verkalkungsvorgang zu. Es lassen sich nämlich mit dieser Methode in den pathologischen Verkalkungsherden sublichtmikroskopische Kristalle nachweisen. Hierbei sind nach dem kristallographischen Verhalten zwei verschiedene Typen von Kristallen zu unterscheiden. Ihre Löslichkeit mit Salzsäure konnte im Elektronenmikroskop unmittelbar verfolgt werden. Es wird eine Methode angegeben, nach der die Zuordnung der vorgefundenen Kristalle zu den in Frage kommenden chemischen Verbindungen möglich ist.

Wir danken Herrn Prof. Dr. *H. Lieb* (Vorstand des Medizinisch-Chemischen Institutes der Universität Graz) und Herrn Dr. *E. Neuwirth* (Mineralogisches Institut der Technischen Hochschule Graz) für ihre freundliche Unterstützung bei der Beurteilung der Kristallformen und Herrn Dr. *F. Pohl* (Institut für Biochemie und Mikrobiologie der Technischen Hochschule Graz) für die liebenswürdige Ausführung der Spektralanalyse.

Zur elektronenmikroskopischen Untersuchung von Oberflächen mit Hilfe von Kohlehüllen*[1].

Von

F. Grasenick und **R. Haefer.**

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 19. Juni 1952. Vorzulegen in der Sitzung am 16. Okt. 1952.)

1. Einleitung.

In der Präparationstechnik spielen wegen der geringen Durchstrahlungsfähigkeit der Elektronen *Abdruckverfahren* eine hervorragende Rolle. Bei diesen Verfahren wird von den zu untersuchenden Objekten eine von Elektronen leicht durchstrahlbare und möglichst formgetreue Nachbildung angefertigt. Diese Nachbildungen, die als „Elektronenobjekt" im Übermikroskop (ÜM) dienen, müssen einer Reihe von Forderungen genügen: Sie müssen mechanisch und chemisch hinreichend widerstandsfähig sein, um den Beanspruchungen durch die verschiedenen Arbeitsgänge standhalten zu können. Um die Elektronenobjekte im ÜM bei den höchsten Vergrößerungen betrachten und durchmustern zu können, sollen sie die erforderlichen hohen Bestrahlungsdichten zulassen. Die Eigenstruktur der Elektronenobjekte soll möglichst unter der Auflösung des ÜM liegen.

Die bewährten Abdruckverfahren, wie z. B. das Lackabdruckverfahren nach *Mahl*[2–5], das Lack-Siliciummonoxyd-Abdruckverfahren, das

* Herrn Prof. Dr. *G. Jantsch* zu seinem 70. Geburtstag gewidmet.

[1] Über einen Teil der Ergebnisse und über das Verfahren, mit welchem die Abb. 2 gewonnen wurde, ist anläßlich der 2. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Elektronenmikroskopie in Hamburg 1951 bereits berichtet worden.

[2] *H. Mahl*, Ergebn. exakt. Naturwiss. **21**, 262 (1945).

[3] *J. Hunger* und *R. Seeliger*, Metallforsch. **2**, 65 (1947).

[4] *S. Mennenöh* und *M. Fahnenbrock*, Z. wiss. Mikroskop. **60**, 203 (1951).

[5] *A. Schrader*, Z. wiss. Mikroskop. **60**, 309 (1952).

Aluminiumoxyd-Abdruckverfahren, liefern bei vielen Objekten keine befriedigendes Ergebnis. Einmal erlaubt die Nachbildung der Oberfläche in den besten Fällen nach Angabe verschiedener Autoren nur eine Auflösung von 8 bis 30 mμ und anderseits sind diese Verfahren schlecht oder gar nicht mehr anzuwenden, wenn die Objekte so klein sind, daß sie nicht mehr zu handhaben sind, eine unmittelbare Betrachtung im ÜM aber versagt, weil die Objekte noch undurchstrahlbar sind, wie das z. B. bei vielen Kolloiden oder pulverförmigen Stoffen der Fall ist.

2. Die Verwendung von Kohleschichten für Oberflächenuntersuchungen.

Besonders aussichtsreich erschien es nun, für die Oberflächendarstellung *Kohlehüllen* zu verwenden. Solche erfüllen die angeführten Forderungen in weit höherem Maße als die meisten der bisher üblichen Abdruckverfahren. So sind sie sehr beständig gegen Chemikalien, widerstandsfähig gegen starke Elektronenbestrahlung, mechanisch äußerst fest und lassen sich mit so geringer Eigenstruktur darstellen, daß dieselbe unter der Auflösung des ÜM liegt. Alles das kann man sehr gut erkennen, wenn man Kollodiumhäutchen bestrahlt und sie dadurch in Kohlehäutchen überführt, so wie dies *H. Ruska*[6, 7] vorgeschlagen hat, um stabile, unlösliche, strukturlose Objektträgerhäutchen herzustellen. Überraschend ist immer wieder die mechanische Stabilität dieser so erzeugten Kohleschicht. Wir verwendeten dieses Verfahren oft, um Objektträgerhäutchen herzustellen. Die dabei gewonnene Erfahrung kam uns bei den Versuchen, mit Kohlehüllen Abdrücke herzustellen, sehr zustatten.

Die Anwendung von Kohlehüllen hat sich bei uns für die Darstellung von Oberflächen, die schon mit den bisher üblichen Verfahren untersucht worden sind, bewährt. Hier bietet sie wesentliche Vorteile und Fortschritte. Besonders wichtig wurde sie aber für Objekte, die mit den bisherigen Methoden überhaupt nicht eingehend zu untersuchen waren. Über die Anwendung insbesondere auf die oben schon erwähnten kolloiden Teilchen soll hier näher eingegangen werden.

Um bei derartigen Stoffen die genaue Form und Oberflächenbeschaffenheit zu untersuchen, wurde anfänglich eine für diese Zwecke von *König*[8, 9] vorgeschlagene Arbeitsweise versucht. Diese besteht darin, daß man die Präparate mit einer Kohleschicht umhüllt und anschließend die undurchstrahlbaren Objekte herauslöst und die verbleibende Kohlehülle

---

[6] *H. Ruska*, Naturwiss. **27**, 287 (1939).
[7] *H. Ruska*, Siemens-Z. **20**, 228 (1940).
[8] *H. König* und *G. Helwig*, Z. Physik **129**, 491 (1951).
[9] *H. König*, Naturwiss. **35**, 261 (1948).

als Elektronenobjekt verwendet. Die Kohlehülle soll dabei durch Einbringen der Präparate in den Entladungsraum einer mit Kohlenwasserstoffen betriebenen Glimmentladung erzeugt werden. Auf diese Weise konnten wir aber zunächst keine befriedigenden Ergebnisse erzielen. Die entstandenen Hüllen waren mechanisch so wenig widerstandsfähig, daß sie teils während des Herauslösens fortgespült, teils stark deformiert wurden. Die Erklärung für diesen Befund dürfte sein, daß die Hüllen nicht aus Kohlenstoff allein bestehen, sondern daß sich bei diesem Vorgang ein organisches Polymerisationsprodukt bildet. Die Mikroanalyse ergab die Bruttoformel $C_{10}H_7$.

Eine Reihe von Verfahren zur Erzeugung geeigneter Kohlehüllen soll im folgenden mitgeteilt werden. Es handelt sich um:

I. Auftragen einer Polymerisationsschicht durch eine Glimmentladung in einer Kohlenwasserstoffatmosphäre und nachträgliche Einwirkung von Elektronenstrahlen.

II. Zerstäubung von Kohleelektroden in verschiedenen Gasatmosphären, wie z. B. Wasserstoff und Argon.

III. Einwirkung von Elektronenstrahlen auf die Objekte in einer At-

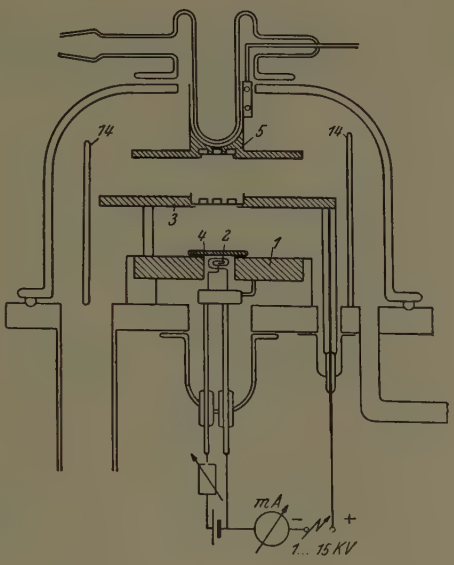


Abb. 1 a.

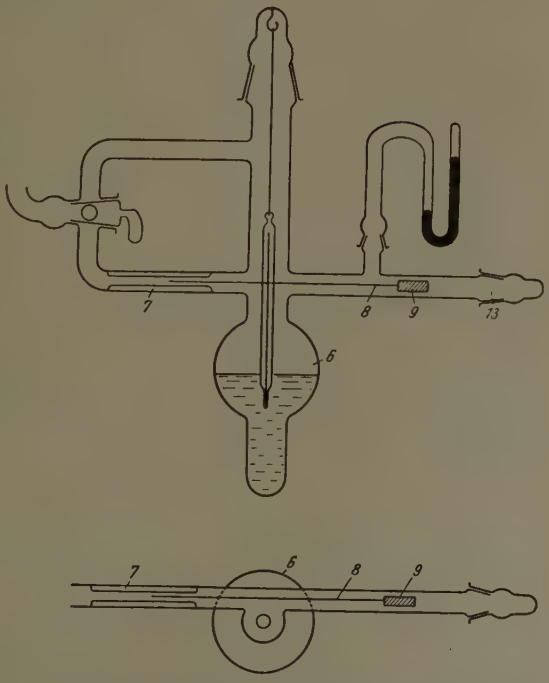


Abb. 1 b.

Abb. 1. Versuchsanordnung zur Erzeugung von Kohlehüllen.

mosphäre von gasförmigen Kohlenwasserstoffen oder sonstigen kohlehaltigen Gasen bei geringen Drucken (10^{-2} bis 10^{-4} Torr).

IV. Adsorption von organischen Substanzen.

3. Versuchsanordnung für die Verfahren I, II und III.

Es kann eine Apparatur verwendet werden, wie sie auch für Aufdampfzwecke üblich ist, nur müssen eine Reihe von Einbauten und Ergänzungen vorgenommen werden, wie sie aus Abb. 1 ersichtlich sind.

Die Entladungsstrecke ist in einer Vakuumglocke untergebracht. Die Kathode *1* besteht aus einer *Kohle*platte von 10 cm Durchmesser und 1 cm Dicke. Um zu erreichen, daß die Entladung nur an der oberen Seite der Kathode ansetzt, ist die Kohleplatte in einen Ring aus Isoliermaterial gefaßt. In der Mitte hat die Kathode eine Bohrung von 1,5 cm Durchmesser, in der sich die Glühkathode *2* befindet. Um über einen großen Winkelbereich eine möglichst gleichmäßige Elektronenstromdichte zu erhalten, empfiehlt sich eine großflächige Kathode. Diese wird am einfachsten und für unsere Zwecke völlig ausreichend durch eine ebene Spirale aus Wolframdraht (5 Windungen, 0,2 mm Drahtdurchmesser) verwirklicht. Es wird dann bei 15 kV Anodenspannung auf der in 3 cm Entfernung befindlichen Anode eine Kreisfläche von 5 cm Φ von Elektronen getroffen. Die Anode *3* ruht auf einem Dreifuß aus Glas. Sie enthält auf konzentrischen Kreisen angeordnet eine große Anzahl von Bohrungen, in die die Objektträgerblenden mit dem Objekt nach unten gerichtet hineingelegt werden.

Hat man es mit Objekten zu tun, von denen man im gekühlten Zustand einen Kohleabdruck zu machen wünscht, wie es z. B. bei biologischen Objekten oder empfindlichen chemischen Substanzen, die im Vakuum leicht sublimieren, der Fall sein kann, so verwendet man als Anode den auf der Kühlfalle angeordneten Objektträger *5*. Die Anode *3* wird in diesem Fall entfernt. Während der Glimmentladung ist die Bohrung in der Kohlekathode durch das Kohleplättchen *4* verschlossen, das von außen magnetisch bewegt werden kann. Dieses Verschließen hat den Zweck, einerseits für eine gleichmäßige Verteilung der Entladung über die Kathodenfläche zu sorgen und anderseits zu verhüten, daß sich Kohlenstoffverbindungen auf der Glühspirale niederschlagen. Diese Kohlenstoffverbindungen würden nämlich beim anschließenden Glühen der Kathode im Hochvak. verdampfen und auf den Objekten eine nicht erwünschte Beschattung hervorrufen. Es ist zweckmäßig, den eigentlichen Entladungsraum mit einem Glaszylinder *14* zu umgeben. Die Glocke wird mittels einer Diffusionspumpe evakuiert. Die Druckmessung erfolgt mit einem Ionisationsmanometer mit kalter Kathode, über das in Kürze gesondert berichtet wird.

In einer mit Schliffverbindungen versehenen Apparatur wie der vorliegenden erhält man eine konstant brennende Glimmentladung nur, wenn man bei durchströmendem Gas und saugender Pumpe arbeitet. Die durchströmende Gasmenge und damit der Druck im Entladungsraum wird mit Hilfe der Gasdosierungsapparatur in Abb. 1 geregelt. Diese ist im wesentlichen ein Vorratsbehälter *6*, aus dem das Gas über eine Kapillare *7* in den Entladungsraum strömt. Der Strömungswiderstand der Kapillaren kann noch durch einen Draht *8*, der durch das Eisenstück *9* magnetisch bewegt werden kann, verändert werden. Kohlenwasserstoffe füllt man in den Ansatz

ein, der im Bedarfsfall zum Zwecke der Druckerniedrigung gekühlt werden kann. Gase werden aus einem Behälter mit Gasschleuse über den Schliffansatz *13* zugeleitet.

4. Beschreibung von Verfahren I.

Bei dem ersten der genannten Verfahren läßt man zwischen den Elektroden eine Glimmentladung in einer Atmosphäre von beispielsweise Benzol oder Benzol-Tetrachlorkohlenstoff (1 : 1) bei 1 kV Spannung und 10 mA Strom brennen. Der Druck wird dabei so eingestellt, daß der Kathodendunkelraum einige Millimeter vor der Anode endet. Üblicherweise verwendet man bei einer derartigen Glimmentladung Aluminiumelektroden, die vor jedem Versuch sorgfältig gereinigt werden müssen, da die kohlenstoffhaltigen Niederschläge auf der leicht oxydierbaren Aluminiumkathode der Ausgangspunkt von Spritzentladungen sind. Man sieht dann intensiv weiß leuchtende, fadenförmige Entladungen übergehen, die wie Irrlichter auf der Kathode herumtanzen. Trifft ein solcher Entladungsfaden eine Objektblende, so wird das Objekt meistens zerstört. Verwendet man hingegen, wie oben beschrieben, *Kohle*elektroden, so tritt diese störende Erscheinung nicht auf und die Elektroden brauchen daher niemals gereinigt zu werden. Die Dauer der Entladung richtet sich nach der gewünschten Schichtdicke. Diese wiederum muß so bemessen sein, daß sie einerseits der Kohlehülle eine hinreichende mechanische Festigkeit verleiht, anderseits eine genügende Kontrastwirkung im elektronenmikroskopischen Bild erzeugt. Es hat sich ergeben, daß Schichtdicken von 50 mμ diese Forderungen erfüllen. Rechnet man nach *König* mit einer Dichte von 1,4 g/ccm, so entspricht dies einer Masse von $7 \cdot 10^{-6}$ g/qcm. Eine solche Schichtdicke wird in etwa 20 Min. erreicht.

Bis hierher folgen wir bis auf einige Verbesserungen, die sich aus der Praxis ergeben haben, dem Vorschlag von *König*. Wir stellten noch fest, daß es gleichgültig ist, ob die Objekte auf der Anode, Kathode oder an einer beliebigen Stelle des Entladungsraumes sich befinden. Wir wählten die Anode als Blendenträger mit Rücksicht auf die nachfolgende Elektronenbestrahlung. Es erwies sich ferner als gleichgültig, ob die Glimmentladung mit Gleich- oder Wechselspannung betrieben wird.

Die auf das Objekt treffenden Elektronen müssen mindestens die zur Aufhebung einer C—H-Bindung erforderliche Energie besitzen. Diese sogenannte Trennungsenergie, mit deren Hilfe sich in roher Annäherung additiv die Dissoziationsarbeit organischer Moleküle berechnen läßt, ist für eine C—H-Bindung ebenso wie auch für eine C—O- oder C—Cl-Bindung rund 100 kcal/Mol. Das entspricht rund 4 eV. Elektronen mit Geschwindigkeiten der Größenordnung 10 eV kommen aber be-

kanntlich im anodischen Teil der Glimmentladung vor, so daß es zunächst den Anschein hat, als müßten diese Elektronen bereits für eine vollständige Dehydrierung des Polymerisats sorgen.

In der Glimmentladung werden die Kohlenwasserstoffe durch Elektronen- und Ionenstoß zerlegt. Es entstehen Wasserstoff und Radikale bzw. ungesättigte Verbindungen. Diese Radikale können beim Zusammenstoß Polymerisationsprodukte bilden. Treffen diese Polymerisate auf die Objekte, so werden sie wegen des niedrigen Dampfdruckes adsorbiert. Der Druck im Entladungsraum ist so hoch, daß die Polymerisate von allen Seiten auf das Objekt fliegen und es daher gleichmäßig umhüllen. Dieser Vorgang der Polymerisatbildung vollzieht sich auch teilweise direkt auf der Oberfläche des Objektes, da dort einzelne Moleküle oder deren Spaltprodukte adsorbiert werden und auch hier von Elektronen und Ionen getroffen werden. Hier scheint es wesentlich, daß der Vorgang der Dehydrierung und damit Aktivierung der Kohlenwasserstoffe auch in umgekehrter Richtung verlaufen, das heißt, daß an dehydrierte Moleküle auch wieder Wasserstoff angelagert werden kann.

Nach einiger Betriebsdauer stellt sich in der Glimmentladung ein Gleichgewichtszustand zwischen sämtlichen Reaktionspartnern ein. Daß überhaupt die Polymerisationsschichten wachsen, liegt daran, daß die Polymerisationsprodukte infolge ihres geringen Dampfdruckes aus dem Entladungsraum entfernt werden. Um nun Kohlehüllen von bestimmter Schichtdicke zu erhalten, muß die Glimmentladung nach Erreichung einer geeigneten Schichtdicke des Polymerisationsproduktes unterbrochen und eine vollkommene Dehydrierung herbeigeführt werden. Das geschieht im Hochvakuum durch Elektronenbeschuß. Dabei ist das Gleichgewicht vollkommen in Richtung der Dehydrierung verschoben, weil der entstehende Wasserstoff laufend fortgeführt wird[10].

Die ersten Versuche der Dehydrierung wurden *im Elektronenmikroskop selbst* vorgenommen. Hier ist es leicht möglich, die Bestrahlung zu variieren und so geringe Elektronenstromdichten und so hohe Spannungen anzuwenden, daß auch empfindliche Objekte infolge der örtlichen Erwärmung an der Oberfläche keinen Schaden leiden. Es wurden z. B. die Polymerisationsprodukte bei 80 kV mit einer Elektronenstromdichte von $5 \cdot 10^{-6}$ A/qcm 1 bis 2 Min. bestrahlt. Anschließend wurde das Objekt herausgelöst und die Kohlehülle als Elektronenobjekt im Übermikroskop betrachtet. Abb. 2 zeigt uns eine so erhaltene Aufnahme von Magnesiumoxyd, das durch Verbrennen von Magnesiumband und Auffangen des Rauches auf einer Trägerfolie gewonnen wurde. Die Trägerfolie selbst zeigt keinerlei Eigenstruktur, woraus zu entnehmen

[10] Eine Verschiebung des Gleichgewichtes in Richtung der Dehydrierung ist aber auch möglich durch chemische Zusätze, wie z. B. Chlor oder chlorhaltige Substanzen.

ist, daß die nach dem obigen Verfahren gewonnene Kohleschicht keine auflösbare Eigenstruktur besitzt. Obwohl Magnesiumoxyd schon häufig untersucht worden ist, konnte erst durch das oben beschriebene Verfahren eine genaue Darstellung der Oberflächenstruktur ermöglicht werden. Es sind selbst Feinheiten, wie sie durch das Kristallwachstum hervorgerufen werden, zu entnehmen. Die Höhe der Stufen beträgt bei den großen Kristallen ungefähr 20 mμ. Die Seitenflächen zeigen eine körnige Struktur, die möglicherweise Äußerungen der Mosaikstruktur sein können. Je nach Neigung der abbildenden Elektronenstrahlen zu den Gitterstufen erscheinen diese mehr oder weniger stark zusammengedrängt. Sie können auch zu einem dunklen Strich verschwimmen, wenn der Abstand zweier Stufen unter dem Auflösungsvermögen des Gerätes liegt. Aus dem gerade noch trennbaren Strichabstand kann das Auflösungsvermögen des Gerätes ermittelt, bzw. die Güte des Präparationsverfahrens erkannt werden.

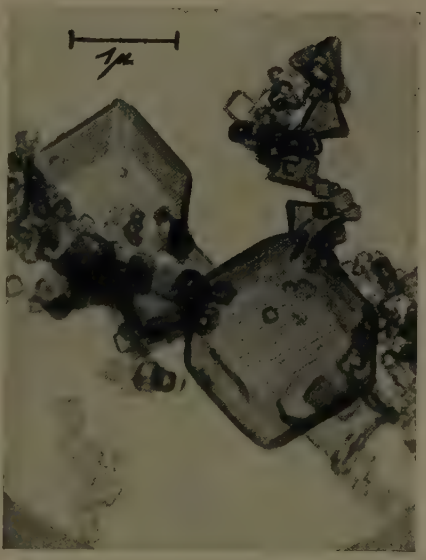


Abb. 2. Kohlehülle von Magnesiumoxyd.

Für präparative Arbeiten ist es aber zweckmäßiger, die Elektronenbestrahlung nicht im Mikroskop selbst vorzunehmen, sondern unter der Vakuumglocke im Anschluß an die Herstellung des Polymerisationsproduktes. Man hat dann den Vorteil, daß man in einem Arbeitsgang eine größere Zahl von Objektblenden mit Elektronen bestrahlen kann.

In der Glocke lassen sich so hohe Spannungen wie im ÜM nicht beherrschen. Die obere Grenze liegt bei 30 kV, wenn man keinen besonderen Aufwand hinsichtlich Formgebung und Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden treiben will. Wir verwendeten 15 kV bei Stromdichten zwischen 10^{-5} und 10^{-6} A/qcm. Die Bestrahlungszeiten liegen dabei zwischen 10 und 30 Min. Hier richtet sich die Arbeitsweise nach dem Objekt. Man wählt lieber eine längere Bestrahlungszeit bei kleiner Stromdichte, was aufwandsmäßig infolge der großen Anzahl der Objekte, die gleichzeitig bestrahlt werden, keine Rolle spielt.

Es sei noch erwähnt, daß man sogar bei einer Spannung von 3 kV die Kohlehülle vollständig dehydrieren kann. Diese Spannung dürfte etwa der unteren Grenze der überhaupt zu verwendenden Spannung ent-

sprechen. Die Elektronen müssen nämlich mindestens eine solche Energie besitzen, daß sie die Polymerisationsschicht zu durchsetzen vermögen. Nur so kann sie auch im Inneren vollständig dehydriert werden. Für eine Schicht von 50 mμ Dicke, die normal zum Elektronenstrahl steht, findet man, daß zur vollständigen Durchdringung eine Energie von mindestens 1000 eV erforderlich ist. Für Schichten, die nicht normal zum Elektronenstrahl stehen, ist die erforderliche Energie entsprechend größer.

5. Beschreibung von Verfahren II.

Die Methode der Glimmentladung in einer Kohlenwasserstoffatmosphäre versagt dann, wenn es sich um Objekte handelt, die im Vakuum gekühlt werden müssen, weil die Kohlenwasserstoffdämpfe sich auf dem Objekt kondensieren würden. Diese Tatsache, sowie der Umstand, daß bei dieser Methode besondere Vorkehrungen zu treffen sind, um das Öl der Diffusions- und der Vorvakuumpumpe vor Kohlenwasserstoffdämpfen zu schützen, veranlaßten uns, weitere Verfahren zur Erzeugung der Kohlehüllen zu entwickeln, bei denen diese Nachteile vermieden werden. Es war naheliegend, die Kathodenzerstäubung von Kohle zu probieren, weil sie unter gewissen Bedingungen auch erwarten ließ, reine Kohlehüllen zu erhalten, ohne über die Zwischenstufe der Polymerisationsschicht gehen zu müssen, das heißt also ohne nachträglichen Beschuß mit Elektronen.

Wie *Güntherschulze*[11] schon 1926 feststellte, wird Kohlenstoff in Wasserstoff etwa ebenso stark zerstäubt wie Kupfer. Danach wäre eine rasche Bildung von Kohlehüllen zu erwarten. In Wirklichkeit dauert aber die Bildung hinreichend dicker Schichten unter den gleichen Bedingungen von Strom, Spannung und Druck wie bei dem oben besprochenen Verfahren etwa 2 Stdn.

Der Grund hierfür ist folgender: Die auf die Kathode treffenden Wasserstoffionen bilden mit dem zerstäubten Kohlenstoff Kohlenwasserstoffe. Diese diffundieren in den Gasraum und werden dort durch Stoß von Elektronen oder Ionen zerlegt und bilden Niederschläge. Wir haben damit ähnliche Verhältnisse, wie wir sie oben besprochen haben. In den sich bildenden Niederschlägen herrscht ein Gleichgewichtszustand zwischen dem sich niederschlagenden Produkt und der von den auftreffenden Wasserstoffionen bzw. ungesättigten C—H-Verbindungen wieder aufgelösten Menge. Ähnlich wie Kohlenstoff verhalten sich übrigens auch As, Bi, Sb, Te und *Güntherschulze* spricht in diesem speziellen Falle der Kathodenzerstäubung, wo chemische Reaktionen zwischen Kathodenmaterial und Füllgas eine wesentliche Rolle spielen, von elektrochemischer Kathodenzerstäubung. Im Falle des Kohlenstoffs äußert

[11] *A. Güntherschulze*, Z. Physik **36**, 563 (1926).

Güntherschulze bereits die Vermutung, daß die Niederschläge ein Polymerisationsprodukt seien.

Man kann die zur Zerstäubung notwendige Zeit wesentlich verringern, indem man während der Zerstäubung die Glühkathode einschaltet und zusätzlich einen Elektronenstrom der Dichte 10^{-4} A/qcm übergehen läßt. Dadurch wird der Gleichgewichtszustand zugunsten des kohlenstoffhaltigen Niederschlages verschoben. Man erzielt ausreichend dicke Schichten in 20 Min., die anschließend im Hochvakuum noch dem oben

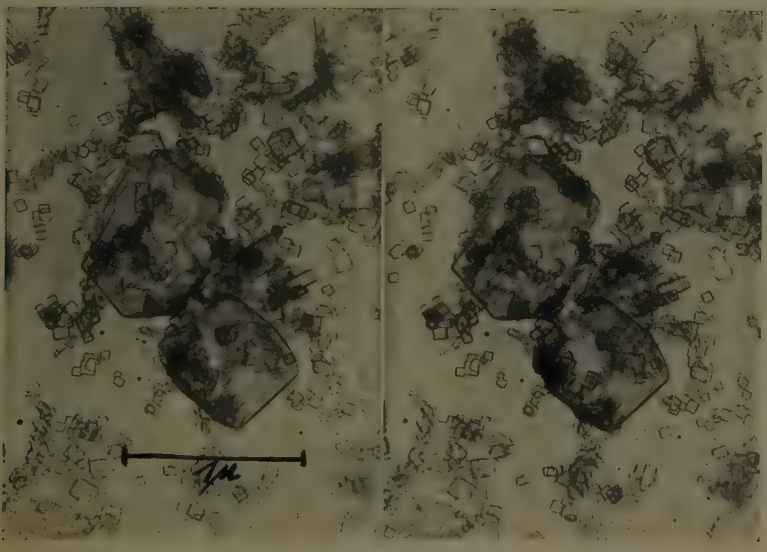


Abb. 3. Kohlehüllen von Magnesiumoxydrauch, die nach Verfahren II gewonnen wurden.

esprochenen Elektronenbombardement ausgesetzt werden müssen. Die erhaltenen Kohlehüllen liefern ein einwandfreies elektronenmikroskopisches Bild.

Aus Abb. 3 kann vor allem auf die außerordentliche mechanische Festigkeit der Kohlehüllen geschlossen werden. Bei der Betrachtung des Bildpaares mit einem Stereoskop kann man ersehen, daß die Magnesiumoxydkristalle Brücken und Türme bilden. Sie hängen oft nur an Ecken und Kanten zusammen, die großen Kristalle liegen nicht auf der Trägerfolie, sondern sitzen auf solchen Gebilden auf und es hat den Anschein, daß sie frei im Raum schweben. Da Magnesiumoxydkristalle in verschiedenen Größen vorkommen, eine regelmäßige Form haben, Feinstrukturen, wie Gitterwachstumsstufen, besitzen und sich infolge der Wirkung der starken Oberflächenkräfte zu größeren Aggregaten zusammenlagern, eignen sie sich in hervorragender Weise als Testobjekte für übermikroskopische Präparationsversuche. (Die Reproduktionen lassen nicht so viele Einzelheiten erkennen wie die Original-

aufnahmen, sodaß sie nicht in vollem Umfange als Maß für die Leistungsfähigkeit der Präparationsmethoden gewertet werden können.)

Betreibt man die Kathodenzerstäubung von Kohle in einem inerten Gas, wie Stickstoff oder Argon, so ist zu erwarten, daß die entstehenden Schichten aus reinem Kohlenstoff bestehen und daß daher auf den nachträglichen Elektronenbeschuß verzichtet werden kann. Diese Erwartung wurde nur bis zu einem gewissen Grad erfüllt. Die Kohlehüllen von Teilchen bis zum Durchmesser $0{,}1\,\mu$ sind ausreichend stabil. Die Hüllen größerer Teilchen hingegen sind durch die Beanspruchung beim Lösen deformiert worden. Offenbar bestehen die Schichten nicht aus reinem Kohlenstoff, sondern enthalten noch Kohlenwasserstoffe, wenn auch in geringerem Maße als bei den zuvor erwähnten Verfahren. Die Entstehung von Kohlenwasserstoffen ist auch durchaus verständlich, wenn man bedenkt, daß Wasserdämpfe an den Wänden der Apparatur absorbiert sind, daß die Kohleelektrode wasserstoffhaltige Verunreinigungen enthält und daß Fettdämpfe, die sich in der Gasentladung zersetzen, nicht zu vermeiden sind.

Für die Auffassung, daß die Schichten einen geringeren Wasserstoffgehalt haben als die nach dem früheren Verfahren, spricht auch die Tatsache, daß die Schichten eine wesentlich geringere Porosität und damit höhere Dichte haben als die z. B. nach Verfahren I hergestellten Schichten. Das Herauslösen dauerte bei den in Argon hergestellten Schichten 5- bis 20mal länger als bei den nach Verfahren I hergestellten. Je nach Arbeitsbedingungen kann also die Dichte und damit die *Porosität* der Kohlehüllen *in einem weiten Bereich variiert* werden. Dies ist bedeutungsvoll für das präparative Arbeiten. Soll die Kohleschicht auch feinste Objekteinzelheiten möglichst genau nachbilden, so wird man dichte Kohlehüllen anstreben. Läßt man während der Zerstäubung zusätzlich von der Glühkathode einen Elektronenstrom, wie oben erwähnt, ausgehen, so erhält man auch ohne nachträgliches Bombardement sofort stabile Kohlehüllen. Die Bemühungen, Kohlehüllen bei extrem sauberen Bedingungen ohne gleichzeitige oder nachträgliche Elektronenbestrahlung herzustellen, sind zur Zeit noch im Gange.

6. Beschreibung von Verfahren III.

Im ÜM legt sich bekanntlich infolge der durch Vakuumfett und Gummidichtungen erzeugten kohlenwasserstoffhaltigen Atmosphäre nach längerer Bestrahlungsdauer ein Kohlefilm um das Objekt. Ebenso kann man auch in kürzerer Zeit unter der Vakuumglocke eine Kohlehülle erzeugen, wenn man das Objekt mit Elektronen beschießt. In die Nähe der Elektronenquelle wird dabei ein kleines Vorratsgefäß mit beispielsweise Vakuumfett gestellt, das durch Wärmestrahlung von der Glüh-

spirale eine geringe Temperaturerhöhung erfährt. Man kann durch den Abstand je nach dem verwendeten Fett den Dampfdruck variieren. Auch nach diesem Verfahren konnten, wie zu erwarten, einwandfreie Ergebnisse erzielt werden.

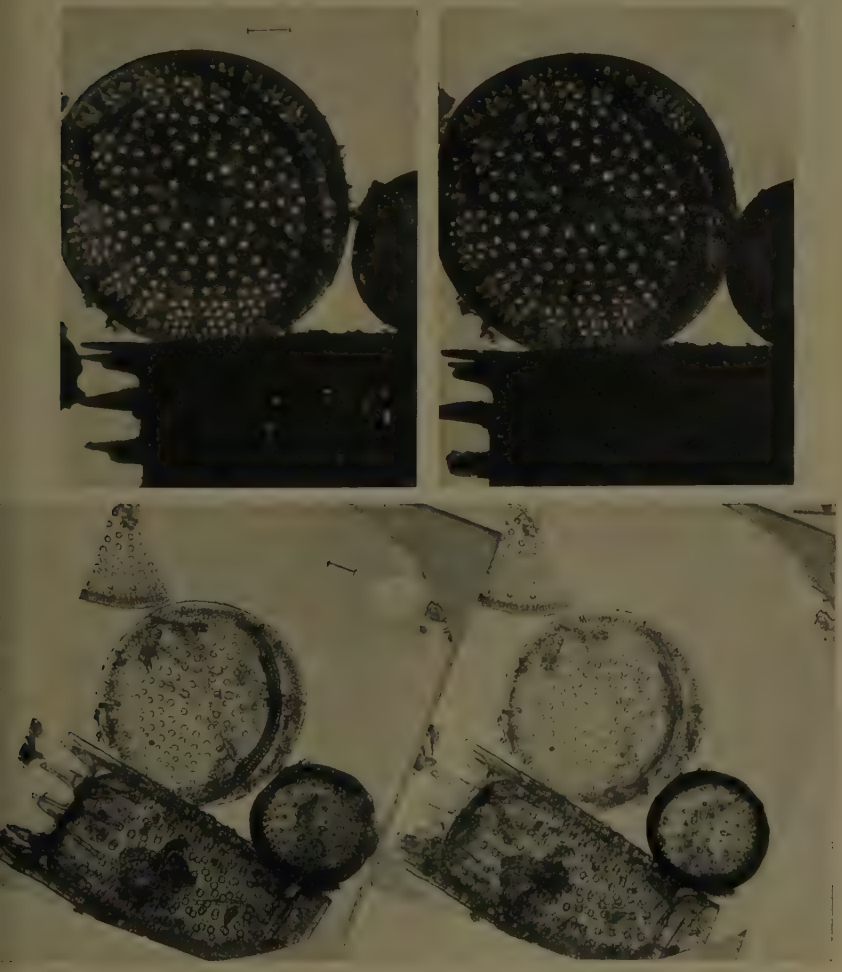


Abb. 4. Kieselgur (Kieselsäureskelette von Diatomeen).

7. Beschreibung von Verfahren IV.

Wendet man die nachträgliche Elektronenbestrahlung an, so erhält man stabile und formgetreue Kohlehüllen auch dann, wenn die Umhüllung des Objektes mit organischer Substanz durch Adsorption erfolgt.

Nach diesem Verfahren ist in Graz Abb. 4 entstanden, als die oben beschriebene Apparatur noch nicht zur Verfügung stand.

Das Präparat wurde zuerst ohne spezielle Vorbehandlung aufgenommen (*oberes* Bildpaar). Nur die in der Mitte des Bildes befindliche Diatomee ist so gut durchstrahlbar, daß unmittelbar der strukturelle Aufbau zu erkennen ist. Die zylindrisch geformte Diatomee am unteren Rande des Bildes ist undurchstrahlbar und daher eine genauere Beurteilung nicht möglich.

Aus diesem Grunde wurde das Präparat weiterbehandelt, das heißt, es wurde das Kieselsäureskelett mit einer dünnen Kohlehülle umgeben, deren Eigenstruktur unterhalb der Auflösung des Elektronenmikroskops liegt und daraufhin die Kieselsäure herausgelöst (*unteres* Bildpaar). Aus der Gegenüberstellung dieser beiden Bilder ergibt sich nun zweierlei:

1. Durch die Präparation ist auch die zuerst undurchstrahlbare zylindrische Form in ihrer Struktur erkennbar geworden und
2. an der in der Mitte des Bildes befindlichen, schon zuerst gut durchstrahlbaren Form erkennt man, daß die Präparationsmethode keine Veränderungen bewirkt hat und es auf diese Weise wirklich möglich ist, die tatsächlichen Verhältnisse herauszuarbeiten und der Schluß berechtigt ist, daß die Kohlehülle des ursprünglich undurchstrahlbaren Teiles dessen Formen richtig wiedergibt.

Zusammenfassend erkennt man, wie sehr die übermikroskopischen Aufnahmen von der Präparationsmethode abhängen und auch, daß die richtige Beurteilung des räumlichen Aufbaues der Präparate erst durch die *Stereo*aufnahmen einwandfrei möglich ist, welche auch Vermessungen in der Richtung der optischen Achse zulassen.

Es wurde Methylenblau auf Kieselgur adsorbiert, dann das Präparat im ÜM 20 Sek. bestrahlt und die Kieselsäure mit Flußsäure herausgelöst. Bei sehr viel längerer Bestrahlung, z. B. 15 bis 30 Min., je nachdem, ob viel oder wenig Kohlenwasserstoffe im ÜM-Vakuumraum vorhanden sind, entstehen stabile Kohlehüllen auch im ÜM, ein Weg, der für praktische Zwecke im allgemeinen natürlich nicht gangbar ist (vgl. dazu auch die Beobachtungen über das Wachsen von Präparaten im ÜM[12]). Je nach der chemischen Natur des Adsorbens muß die organische Substanz gewechselt werden. Das ist besonders wichtig bei manchen kristallinen Substanzen. So können Kaolinteilchen durch anionenaktive und nichtionogene Netzmittel nicht gleichmäßig umhüllt werden[13], da diese sich nur an den Kanten bevorzugt anlagern. Wohl gelingt das aber mit kationenaktiven Netzmitteln. Konzentration und Einwirkungsdauer müssen fallweise durch einige orientierende Versuche festgelegt werden.

---

[12] *J. H. L. Watson*, J. appl. Physics **18**, 153 (1947). — *V. E. Cosslett*, ibid. **18**, 844 (1947). — *J. Hiller*, ibid. **19**, 226 (1948). — *J. H. L. Watson*, ibid. **19**, 110 (1948). — *E. F. Burton*, *R. S. Sennet* und *S. G. Ellis*, Nature (London) **160**, 565 (1947). — *J. H. L. Watson*, J. appl. Physics **19**, 713 (1948). — *H. König* und *A. Winkler*, Naturwiss. **35**, 136 (1948). — *H. König*, ibid. **35**, 261 (1948).

[13] *P. A. Thiessen*, Z. Elektrochem. **48**, 675 (1942).

Diese Versuche ergeben meist wertvolle Aufschlüsse über die Ladungsverhältnisse in den Kristallflächen.

8. Das Herauslösen der Substanzen aus ihrer Kohlenumhüllung.

Da die Kohleschicht gegen eine Reihe von Agenzien vollkommen stabil ist, gelingt das Herauslösen in sehr vielen Fällen ohne besondere Mühe. Die bei den Siemens-Mikroskopen üblichen Objektträgerblenden aus Gold-Platin haben sich infolge ihrer Widerstandsfähigkeit und ihrer günstigen Form sehr bewährt. Ihre Form erlaubt es, mit dünnen Kapillaren Wassertropfen verschiedenen Volumens aufzusetzen, die leicht haften und infolge der Oberflächenspannung bedeutend größer sein können als die Blende selbst. Die Tropfen lassen sich mit feinen Kapillaren, wie sie bei mikrochemischen Arbeiten üblich sind, aufsetzen, verkleinern oder ganz absaugen. Dasselbe gilt natürlich auch für die Säuren oder Agenzien, welche zum Herauslösen der Objekte dienen. Zweckmäßig verwendet man dafür sehr verdünnte Reagenzien, damit die Hülle nicht unnötig beansprucht wird. Beim Herauslösen von Magnesiumoxydkristallen aus ihrer Kohlehülle wurde verdünnte Salzsäure (von $^1/_{10}$ bis 1%) versucht. Nach dem Herauslösen wird mehrmals ein Tropfen destilliertes Wasser aufgesetzt und nach ungefähr 10 Min. wieder abgesaugt. In allen Fällen gelang das Herauslösen einwandfrei. Damit der Wassertropfen bzw. der verd. Säuretropfen nicht eintrocknet, ist es zweckmäßig, diesen Prozeß in einer kleinen mit Feuchtigkeit gesättigten Kammer durchzuführen. Die Dauer des Vorganges schwankt je nach der Säurekonzentration und der Dicke und Dichte der Kohlehülle von wenigen Minuten bis zu fast einer Stunde. Man kann diesen Vorgang so gut in die Hand bekommen, daß das Herauslösen der Substanzen in Etappen erfolgen kann, wobei inzwischen immer wieder Aufnahmen von der fortschreitenden Herauslösung gemacht werden können (siehe z. B. die Abb. 5a der Arbeit von *Grasenick, Probst, Ratzenhofer*[14]). Bei Magnesiumoxyd gelang uns das Herauslösen in 4 Etappen und es konnten Rückschlüsse auf die außerordentlichen Konzentrationsschwankungen im Mikrobereich gewonnen werden. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Objektträgerblenden nur mit einem Wassertropfen zu versetzen und sie dann gemeinsam mit einem kleinen Schälchen, in welchem sich das Reagens befindet, in eine geschlossene Kammer zu bringen, wo durch thermische Destillation der Wassertropfen sich allmählich mit diesem Reagens anreichert. Dieses Verfahren, das der Chemiker zur besonders subtilen Herstellung von Reagenzien verwendet, ist hier sehr zu empfehlen; sinnvoll ist es z. B., die Flußsäure, die mit Glaskapillaren

[14] Mh. Chem. **83**, 1062 (1952).

nicht gehandhabt werden kann, in kleinen Platinschälchen in einer paraffinierten Kammer unterzubringen. Diese mikrochemische Art, mit Flußsäure zu arbeiten, wurde von *Wiesenberger* in die elektronenmikroskopische Präparationstechnik eingeführt und von ihm bei dem Präparat, das Abb. 4 zeigt, angewendet.

Die Grenzen des Verfahrens liegen dort, wo es nicht mehr gelingt, die Substanzen ohne Beschädigung der Kohlehüllen herauszulösen. Wie weitgehend es sich aber bewährt, ist vielleicht daraus ersichtlich, daß es *Wiesenberger*[15] gelang, es auf Bariumsulfat anzuwenden.

Nicht anwendbar ist das Verfahren für oxydierende Reagenzien, weil dadurch die Kohlehülle selbst angegriffen wird. Für Objekte, die sich vor allem durch solche oxydierende Reagenzien beseitigen lassen, haben Siliciumoxydhüllen eine ähnliche Bedeutung erlangt. Auch Siliciumoxydschichten erfüllen wie Kohleschichten die eingangs erwähnten Forderungen, die an Elektronenobjekte gestellt werden müssen. Über diese Ergebnisse soll an anderer Stelle berichtet werden.

Zusammenfassung.

Es werden eine Reihe von Angaben zur Herstellung von Kohlehüllen gemacht, die sich, wie an einigen Beispielen gezeigt werden kann, hervorragend zur Darstellung von Präparaten für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen eignen. Infolge ihrer außerordentlichen mechanischen Festigkeit und chemischen Widerstandsfestigkeit können Oberflächenstudien von kolloidalen Teilchen durchgeführt werden, die bisher der Untersuchung nicht zugänglich waren.

Die hohe Auflösung, die mit diesem Verfahren erzielt werden kann, und die sonstigen günstigen Eigenschaften der Kohleschichten ergeben eine Reihe von Fortschritten auch bei der Untersuchung von Oberflächen, die bisher mit anderen Abdruckverfahren behandelt worden sind. Darüber und über die Ergebnisse, die bei der Verwendung von Siliciumoxydschichten als Umhüllungssubstanz und von Siliciumoxydschichten in Verbindung mit Kohleschichten für Abdruckzwecke erzielt wurden, soll in der nächsten Veröffentlichung berichtet werden.

[15] Er berichtete darüber auf der 3. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Elektronenmikroskopie in Tübingen im Juni 1952.

Über die papierchromatographische Trennung von Cumarinen.

Von

K. Riedl und L. Neugebauer.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 2. Mai 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Mai 1952.)

Der rasche Aufschwung der Verteilungs- und insbesondere der Papierchromatographie in den letzten Jahren brachte es mit sich, daß über die meisten organischen Verbindungstypen papierchromatographische Versuchsergebnisse vorliegen. Zu den Verbindungsklassen, über die keine diesbezüglichen Angaben in der Literatur enthalten sind, gehören die Cumarine. Untersuchungen über diese Naturstoffe am hiesigen Institut ließen die Verwendung papierchromatographischer Untersuchungsmethoden wünschenswert erscheinen, jedoch haben die Cumarine mit vielen anderen, bereits papierchromatographisch untersuchten Stoffen, wie z. B. den aromatischen Aminen, den höheren Fettsäuren, den Steroiden usw., die schlechte Löslichkeit in wäßrigen bzw. die gute in unpolaren Phasen gemein. Die auf Grund dieser Eigenschaften auftretenden Schwierigkeiten führten dazu, daß derartige Trennungen erst in neuerer Zeit durch folgende zwei Verfahren ermöglicht wurden: die Verteilungschromatographie an imprägniertem Papier[1] und die sogenannte umgekehrtphasige („reversed phase") Verteilungschromatographie an hydrophoben Trägern[2].

Wir haben nun die zuerst angeführte Methode zur Auftrennung von Cumarinen versucht und konnten bei geeigneter Präparation des Papiers einige Trennungen bewerkstelligen. Es lag uns vor allem daran, zu zeigen, daß diese Methodik im Prinzip auch für diese Gruppe von Verbindungen

[1] *A. Zaffaroni, R. B. Burton, E. H. Keutmann,* Science (New York) **111**, (1950).

[2] *F. Winteringham, A. Harrison* und *R. Bridge,* Nature (London) **166**, 99 (1950). — *G. A. Howard* und *A. J. P. Martin,* Biochemic. J. **46**, 532 1950).

brauchbar ist, wenn auch hier eine so große Anwendungsbreite wie bei Zuckern und Aminosäuren nicht zu erwarten ist. Trotzdem stellt die Papierchromatographie auch in diesem Fall ein wertvolles Hilfsmittel zur Beurteilung der Einheitlichkeit bzw. Identität dar und erlaubt oft die rasche Ermittlung verunreinigender Begleitsubstanzen.

Da die Löslichkeit der Cumarine in den meisten bei der Papierchromatographie gebräuchlichen Lösungsmitteln zu groß ist, wodurch die Substanzen an der Lösungsmittelfront zu liegen kommen, verwendeten wir Benzin (Siedeintervall 60 bis 70°) als bewegliche Phase. Die Papiere wurden mit wäßrigen Glykollösungen vorbehandelt, wodurch eine beträchtliche Erhöhung der Löslichkeit der Cumarine in der stehenden Phase erreicht wurde. Die Konzentration an Glykol in der stehenden Phase des gebrauchsfertig präparierten Papiers beträgt schätzungsweise 50 bis 60% und ist für den Trennungsvorgang wesentlich. Es ist möglich, daß durch diese Imprägnierung ein desorbierender Effekt auf die Cumarine ausgeübt wird. Da zwischen den aus den Verteilungskoeffizienten einiger Cumarine berechneten und den experimentell bestimmten R_F-Werten Diskrepanzen bestehen, ist es wahrscheinlich, daß auch hier Adsorptionsvorgänge eine Rolle spielen.

Die zur Chromatographie benötigten Substanzmengen liegen zwischen 10 bis 30 γ/ml Einzelsubstanz. Die Lokalisierung der Verbindungen am Papier ist, gegebenenfalls nach geeigneter Vorbehandlung, mit Hilfe einer UV-Analysenlampe möglich.

Die R_F-Werte von Cumarinen einfacherer Art auf *Whatman* Nr. 1 nach Imprägnierung mit 20%igem wäßrigem Propylenglykol und Benzinentwicklung bei einer Temperatur von etwa 10° C zeigt die Tabelle 1, in der die befriedigende Reproduzierbarkeit einiger Werte zum Ausdruck kommt.

Der Anstieg der R_F-Werte in der Reihenfolge Cumarin, 4-Methyl-cumarin, 4,7-Dimethyl-cumarin, 3-Phenyl-cumarin ist auf Grund der Zunahme hydrophober Substituenten in diesen Verbindungen zu erwarten. Bemerkenswerterweise fällt das 3-Methyl-cumarin aus dieser Reihe und ermöglicht somit eine gute Trennung vom 4-Methyl-cumarin.

Die Methoxycumarine wandern viel langsamer und stellen in dieser Hinsicht einen Übergang zu den Oxycumarinen dar. In diesem Zusammenhang wollen wir noch auf den hohen R_F-Wert des Seselins hinweisen, das nach seiner Formel als Äther eines in Stellung 8 alkylierten 7-Oxy-cumarins aufgefaßt werden kann.

Die von uns untersuchten Oxycumarine zeigten bei Verwendung des Phasenpaares Benzin/wäßrige Glykollösung auf *Whatman* Nr. 1 bei 10° C keine Wanderung. Untersucht wurden Umbelliferon, 4-Methyl-umbelliferon und Bergaptol. Der 4-Oxy-cumarincarbonsäure-3-äthyl-ester konnte von uns auf dem Papier nicht sichtbar gemacht werden.

Tabelle 1. R_F-Werte von Cumarinen auf *Whatman* Nr. 1 bei 10° C.

Verbindung	R_F-Werte			
Cumarin	0,15	0,12	0,13	—
3-Methyl-cumarin	0,41	0,50	0,49	0,46
4-Methyl-cumarin	0,16	0,15	0,18	0,16
3-Phenyl-cumarin	0,49	0,47	—	—
4,7-Dimethyl-cumarin	0,28	—	—	—
7-Methoxy-cumarin	0,07	—	—	—
8-Methoxy-cumarin	0,04	—	—	—
Seselin[3]	0,46	—	—	—

Hingegen zeigten unsere Versuche an Furocumarinen R_F-Werte, die zur Identifizierung und Reinheitsprüfung dieser Verbindungen hinreichend verschieden waren. Die R_F-Werte der Tabelle 2 entstammen Versuchen, die mit verschiedenen Lösungsmittelsystemen durchgeführt wurden.

Tabelle 2. R_F-Werte von Furocumarinen auf *Whatman* Nr. 1 bei 10° C.

Verbindung	R_F-Wert	Lösungsmittelpaar
Psoralen[4]	0,07[7]	Benzin/Propylenglykol
Angelicin[4]	0,07[7]	„
Imperatorin[4]	0,21	„
Isoimperatorin[4]	0,47	„
Pimpinellin[5]	0,03	„
Isopimpinellin[5]	0,12	„
Xanthotoxin[4]	0,05	„
Bergapten[4]	0,00—0,16 (Streifenbildung)	„
Isobergapten[6]	0,00—0,22 (Streifenbildung)	„
Angelicin[4]	0,58 (Streifenbildung nach oben)	Benzin/Äthylenglykol
Oxypeucedanin[4]	0,63 (Streifenbildung nach oben)	„
Osthol[4]	0,86	„
Xanthotoxin[4]	0,35	„ [8]
Peucedanin[4]	0,88	„

[3] *E. Späth* und *R. Hillel*, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 963 (1939).

[4] Zusammenfassende Darstellung: *E. Späth*, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 83 (1937).

[5] *F. Wessely* und *F. Kallab*, Mh. Chem. **59**, 589 (1932).

[6] *F. Wessely* und *E. Nadler*, Mh. Chem. **59**, 141 (1932).

[7] Unterhalb der Flecken wird nach einiger Zeit eine Gelbfärbung sichtbar.

[8] Mit Methanolzusatz zur Kammer.

In einigen Fällen konnten isomere Cumarine ohne Schwierigkeiten getrennt werden. So konnten Pimpinellin von Isopimpinellin, Imperatorin von Isoimperatorin, Xanthotoxin von Bergapten und 3-Methyl-cumarin von 4-Methyl-cumarin einwandfrei geschieden werden.

In manchen Fällen zeigten Cumarine selbst nach oftmaliger und sorgfältiger Reinigung eigentümliche Flecken, die, obwohl nur mäßig verzerrt, in sich verschiedene Fluoreszenzfärbungen aufwiesen (z. B. Isobergapten und Isopimpinellin). Dies läßt entweder auf schwer abtrennbare Verunreinigungen oder Zersetzungserscheinungen schließen.

Experimenteller Teil.

Die Trennungen wurden auf *Whatman* Nr. 1-Filtrierpapier durchgeführt, wobei in der Richtung der kürzeren Seite des Originalbogens auf 10 cm breiten Streifen gearbeitet wurde. Die Anordnung entsprach derjenigen von *Gordon, Martin* und *Synge*[9]. Da eine bestimmte, möglichst immer in gleicher Weise durchgeführte Präparation der Papiere für annähernde Reproduktion der R_F-Werte unerläßlich ist, geben wir eine eingehende Schilderung der Durchführung der Papierchromatogramme.

Die Streifen wurden zuerst in eine wäßr. 20%ige Lösung der Glykole eingetaucht. Dabei diente eine Porzellanwanne von entsprechender Länge (große Porzellanschiffchen) zur Aufnahme des Lösungsmittels, in welcher, um Raum zu sparen, das Papier in Form eines Röllchens eingetragen und unter Aufrollen herausgezogen wurde. Nun wurde frei abtropfen und über Nacht an einem nicht zu warmen Ort (15°) „trocknen" gelassen, wobei die Papierstreifen derart frei aufgehängt wurden, daß die Stelle, auf der später der Startpunkt zu liegen kommen sollte, unten zu liegen kam. Am Morgen soll sich das Papier schwach feucht anfühlen, da in anderem Falle schlechte Trennresultate erzielt werden. Die durch diese Präparation erzielte stehende Phase enthielt zirka 60% Glykol, wie Wägeversuche an gleich großen Stücken des ursprünglichen, des getränkten und abtropfen gelassenen sowie des „getrockneten" Papieres ergaben, wobei angenommen wurde, daß beim Trocknen nur Wasser verdunstet.

Die Cumarine wurden in Mengen von 10 bis 20 γ 7 cm vom oberen Rande mit einer Mikropipette aufgetragen. Als Lösungsmittel verwendeten wir Pyridin, das uns teils wegen seiner guten Lösungseigenschaften, teils wegen der zu erwartenden desorbierenden Wirkung vorteilhaft schien. Nach dem Eintrocknen wurden die Papiere sofort in den Entwicklungstrog gebracht und nach Zusatz von einigen Milliliter Pyridin zur Kammer mit der Entwicklung begonnen. Das verwendete Benzin wurde destilliert (65 bis 70°). Die Entwicklung der Chromatogramme wurde stets im Dunkeln durchgeführt, da mit einer Zersetzung der Cumarine durch Lichteinwirkung gerechnet werden muß. Die Entwicklung geht sehr rasch vor sich (3 bis 4 Stdn.), so daß leicht mehrere Chromatogramme an einem Tag im selben Trog durchgeführt werden können. Nach dem Abhängen wird kurz bei Zimmertemp. getrocknet und das Papier unter der Analysenlampe begutachtet. Nach Markierung der sichtbaren Zonen wird das Papier mit konz. methylalkohol. KOH besprüht und nach mehrstündigem Hängen über dem Gasofen (zirka

[9] *R. Consden, A. H. Gordon* und *A. J. P. Martin*, Biochemic. J. 38, 224 (1947).

40°) nochmals untersucht. Während die Furocumarine meist schon ohne Vorbehandlung im UV-Licht sichtbar sind, erscheinen die anderen Cumarine im UV-Licht meistens erst nach Behandeln mit Alkali in der Wärme, wobei besonders die Methylcumarine längere Zeit benötigen.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß es uns aus Gründen der Präparationstechnik bequemer schien, immer nur 3 Substanzen oder Substanzgemische nebeneinander laufen zu lassen, wodurch allerdings ein Vergleich der R_F-Werte untereinander schwieriger wird.

Für wertvolle Unterstützungen und Anregungen dieser Arbeit danken wir ergebenst Herrn Prof. Dr. *F. Wessely*, Vorstand des II. Chemischen Universitätslaboratoriums, Wien.

Das Fluorid der Perchlorsäure — Perchlorylfluorid.

(Kurze Mitteilung.)

Von

A. Engelbrecht und H. Atzwanger.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 13. Juni 1952. Vorzulegen in der Sitzung am 16. Okt. 1952.)

Bei Betrachtung der Fluoride bzw. Oxyfluoride SiF_4, POF_3, SO_2F_2 fällt eine zunehmende Stabilisierung des Moleküls, besonders gegen Hydrolyse auf, die im Sulfurylfluorid zur Ausbildung eines fast inerten Charakters dieses Gases führt. Das nächste Glied dieser Reihe wäre das Fluorid der Perchlorsäure: ClO_3F, das unseres Wissens bisher in der Literatur noch nicht beschrieben ist und dessen Eigenschaften im Hinblick auf die zunehmende Beständigkeit innerhalb dieser Verbindungsklasse interessant erscheinen. Die einzige, uns bekannte Erwähnung dieser Verbindung stammt von *H. Bode* und *E. Klesper*[1], die durch Reaktion von Fluor mit Alkalichloraten bei tiefer Temperatur eine Substanz derselben Zusammensetzung erhielten, ihrer Verbindung aber auf Grund der chemischen Reaktionen die Struktur $O_2Cl—O—F$ zuschreiben, also mit einer Sauerstoff-Fluor-Bindung, und für sie den Namen Chloryl-oxy-fluorid vorschlagen.

Von den zwei, wahrscheinlich zu der gewünschten Verbindung führenden Reaktionen, der Umsetzung von Dichlorheptoxyd mit wasserfreier Flußsäure und der Elektrolyse eines Perchlorats in wasserfreier Flußsäure, wählten wir zur Vermeidung der schwierigen Handhabung größerer Mengen des Heptoxyds den zweiten Weg.

Die Elektrolyse wurde in einer, etwa 1 l fassenden Stahlzelle mit Nickelanode durchgeführt. Als Elektrolyt diente eine ungefähr 10%ige Lösung von Natriumperchlorat in wasserfreier Flußsäure, die angelegte

[1] Z. anorg. allg. Chem. 266, 275 (1951).

Spannung variierte zwischen 4 und 7 Volt, die Temp. wurde durch Eiskühlung möglichst tief gehalten. Neben den zu erwartenden Gasen Wasserstoff und Sauerstoff wurden beträchtliche Mengen F_2O gebildet, sowie ein weiteres Gas, das sich anschließend als die gesuchte Verbindung erwies. Die Reinigung und Abtrennung erfolgte durch Kondensation in flüssiger Luft und wiederholtes Waschen des Gases mit alkalischer Natriumthiosulfatlösung, wobei eventuelle Verluste durch Hydrolyse oder Reduktion, zur Erzielung eines reinen Produktes in Kauf genommen wurden.

Die reine Verbindung ist ein farbloses Gas mit charakteristischem, etwas an F_2O erinnerndem Geruch, aber ohne akute Reizung der Atemorgane. Es ist damit zu rechnen, daß das Einatmen größerer Mengen dieses Gases schädigende Wirkung zur Folge hat. Bei entsprechender Kühlung kondensiert es zu einer ebenfalls farblosen, leicht beweglichen Flüssigkeit, die bei $-152{,}2°$ C kristallin erstarrt. Der unter Anwendung der *Clausius-Clapeyron*schen Gleichung aus der Dampfdruckkurve berechnete Siedepunkt liegt bei $-48{,}1°$ C. Die Gleichung:

$$\log P = 7{,}7183 - 1088{,}67 \cdot 1/K$$

kann zur Berechnung des Dampfdruckes der Verbindung im Bereiche von -120 bis $-45°$ C dienen und die daraus erhaltenen Werte stimmen mit den von uns experimentell gefundenen Werten gut überein. Die molare Verdampfungswärme beträgt demnach 4980 cal, als *Trouton*sche Konstante ergibt sich 22,13. Die Bestimmung des Molekulargewichtes des Gases bei Zimmertemp. nach der Methode *Regnault* ergab die Werte 102,8, 103,6, 102,0. Ber. für ClO_3F: 102,5.

Zur Analyse wurde das Gas in einem Quarzrohr mit Natriummetall erhitzt, das gebildete Chlorid nach Neutralisieren mit Silbernitrat nach *Mohr* titriert, das Fluor nach Abtrennung der durch Reaktion des Natriums mit Quarz gebildeten Kieselsäure, teils gravimetrisch als Kalziumfluorid teils potentiometrisch mit $FeCl_3$ bestimmt. Beispiele: Cl gef. 35,0, 33,9% F gef. 17,9, 18,63%. Ber. für ClO_3F: Cl 34,61%, F 18,54%. Eine weitere Probe des Gases wurde mit überschüssiger Natronlauge einige Stdn. im Bombenrohr auf 270° C erhitzt, wobei quantitativ Hydrolyse zu NaF und $NaClO_4$ eintrat. Nach Abtrennung der reichlich vorhandenen Kieselsäure wurde das Fluor als Kalziumfluorid, das Perchlorat nach Reduktion mit Aluminium bei Gegenwart von Titanylsulfat als Chlorid potentiometrisch bestimmt. Gef. 18,79% F, 96,25% ClO_4. Für ClO_3F ber.: F 18,54%, ClO_4 97,07%.

Diese Methoden der Analyse waren notwendig, weil sich das Gas mit wäßr. Lauge nur sehr langsam umsetzt.

Die von uns erhaltene Verbindung ist in Wasser etwas löslich, ohne aber meßbar zu hydrolysieren. Eine Probe des Gases, 4 Stdn. im Bomben

rohr mit Wasser auf 270° C erhitzt, war nur in ganz geringem Ausmaße in HF, HCl und wahrscheinlich $HClO_4$ gespalten worden, die Hauptmenge war noch als solches vorhanden. Mit starken Laugen findet nur Hydrolyse zu Fluorid und Perchlorat statt, ohne Bildung von Chlorid oder Chlorat.

Etwas überraschend kam uns die Tatsache, daß das Gas auf wäßr., bikarbonathaltige und saure Lösungen von Kaliumjodid oxydierend wirkt. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion nimmt mit fallendem pH-Wert zu und führt in stark sauren Lösungen innerhalb einiger Stdn. zu vollständiger Reduktion des Moleküls, wobei pro ClO_3F 8 Äquivalente Jod ausgeschieden werden, entsprechend einer Gesamtreaktionsgleichung:

$$ClO_3F + 8\,J' + 6\,H^+ = Cl' + F' + 4\,J_2 + 3\,H_2O.$$

Beispiele der quantitativen Durchführung dieser Reaktion: Es wurden gefunden pro Mol ClO_3F 7,93 und 7,68 Äquivalente Jod.

Thermisch ist die Verbindung ziemlich stabil und kann im Glas fast bis zu dessen Erweichungstemperatur erhitzt werden, bevor Reaktion unter Anätzung der Glasoberfläche eintritt. Anderseits unterstützt sie die Verbrennung sehr lebhaft, ohne aber jemals zu explodieren.

Als Konstitution der von uns dargestellten Verbindung dürfte wohl nur die des echten Fluorids der Perchlorsäure in Frage kommen, also mit dem Fluor an das Chlor in der ClO_3-Gruppe gebunden. Dafür spricht neben dem allgemein reaktionsträgen Charakter, der es dem Sulfurylfluorid ähnlich macht, in erster Linie die alleinige Hydrolyse in alkalischer Lösung zu Fluorid und Perchlorat. Die gezeigte Oxydationswirkung in neutraler und saurer Lösung steht im Einklang mit dem potentiellen Oxydationsvermögen einer Verbindung des 7wertigen Chlors, deren Mechanismus unter Annahme der Bildung freier Radikale erklärt werden könnte.

Ein Vergleich mit der von *Bode* und *Klesper*[1] beschriebenen Verbindung derselben Zusammensetzung zeigt deutlich die Verschiedenheit der beiden Stoffe. Es handelt sich also um zwei *isomere Verbindungen*, die sich durch die Bindung des Fluors an die ClO_3-Gruppe unterscheiden.

Besonders die Hydrolyse und Reduktion, aber auch andere chemische Umsetzungen des hier beschriebenen Oxyfluorids werden noch näher untersucht.

Für die Mittel zur Durchführung dieser Arbeit sowie für wertvolle Anregungen und Kritik sprechen wir dem Vorstand des Chemischen Institutes der Universität Innsbruck, Herrn Prof. Dr. *E. Hayek*, unseren herzlichsten Dank aus.

Ebenfalls gebührt unser Dank den Farbwerken *Bayer*, Leverkusen, für die uns zur Verfügung gestellte wasserfreie Flußsäure.

Spaltung von racemischem N-Isopropyl-nor-adrenalin.

(Kurze Mitteilung.)

Von

E. Kerschbaum und K. Benedikt.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien und der wissenschaftlichen Abteilung der Firma Sanabo, Wien.

(Eingelangt am 2. Juli 1952. Vorzulegen in der Sitzung am 16. Okt. 1952.)

Das als Therapeutikum in Verwendung stehende Isopropylaminomethyl-3,4-dioxyphenylcarbinol ist als racemische Verbindung bereits seit längerer Zeit bekannt[1]. Da das Racemat bisher noch nicht in seine beiden optisch-aktiven Komponenten zerlegt wurde und von den Antipoden eine qualitativ oder quantitativ verschiedene therapeutische Wirkung zu erwarten war, wurde es der Spaltung unterworfen. Sie gelang mit d-Weinsäure in Methanol, in welchem das rechtsdrehende Salz schwer löslich ist, bzw. in wäßrigem Äthanol, welches das Dihydrat der Linksform zur Ausscheidung bringt.

Das (+)-Isopropylaminomethyl-3,4-dioxyphenylcarbinol-d-bitartrat zeigt eine spezif. Drehung von $[\alpha]_D^{19} = +32{,}2°$ ($p = 2{,}83$, Wasser), einen Schmp. von 115° (Zers., Sintern 109°) und kann in fast quantitativer Ausbeute isoliert werden. Das Dihydrat des (—)-Isopropylaminomethyl-3,4-dioxyphenylcarbinol-d-bitartrats zeigt eine spezif. Drehung von $[\alpha]_D^{19} = -14{,}9°$ ($p = 2{,}31$, Wasser), einen Schmp. von 80 bis 83° (Sintern 78°) und kann in zirka 70%iger Ausbeute erhalten werden.

Die aus den Salzen in Freiheit gesetzten Basen haben einen spezif. Drehwert von $[\alpha]_D^{19} = +$ bzw. $-45{,}0°$ ($p = 2$, n/2 HCl).

Die Versuche über die therapeutische Wirksamkeit, die Herr Dozent Dr. *Lindner* am pharmakologischen Institut der Universität Wien durchführt, sind zur Zeit noch nicht abgeschlossen, lassen aber nach den bisherigen Ergebnissen eine deutliche Überlegenheit der Linksform hinsichtlich ihrer broncholytischen Wirkung erkennen.

---

[1] C. H. Boehringer Sohn, D. R. P. 723278 (1939).

Methode zur Untersuchung des Stoffwechsels einzelner Gewebekulturen.

(Kurze Mitteilung.)

Von

O. Suschny, E. Broda, L. Sverak, H. Bilek und O. Feldstein,

I. Chemisches Laboratorium und II. Physikalisches Institut der Universität Wien,

und

L. Stockinger und H. Madl,

Histologisches Institut der Universität Wien.

(Eingelangt am 4. Juli 1952. Vorzulegen in der Sitzung am 16. Okt. 1952.)

Mit Hilfe der Gewebezüchtung werden in der Hauptsache die morphologisch erfaßbaren Veränderungen der Zellen studiert. Eine Reihe von spezifischen Methoden gibt auch über die chemische Zusammensetzung bzw. die Lokalisation einzelner Stoffe Aufschluß. So kann man z. B. den Nukleoproteingehalt der Zellen qualitativ und annähernd auch quantitativ mit UV-Absorptions- und mit Färbemethoden untersuchen. Untersuchungen über den Gasstoffwechsel können wegen des geringen Volumens der umgesetzten Gase nicht an einzelnen, sondern nur an Gruppen von Kulturen vorgenommen werden. Die Methode der Autoradiographie ermöglicht eine gewisse Lokalisation der zugeführten Stoffe, ohne näheren Aufschluß über die Zusammensetzung der neugebildeten Verbindungen zu geben.

Wir haben nun eine allgemeine und ins Einzelne gehende Methode zur Untersuchung des Stoffwechsels individueller Gewebekulturen entwickelt, die darauf beruht, daß radioaktiv markierte Kohlenstoffverbindungen noch in äußerst kleiner Menge nachgewiesen werden können. Radioaktiv markierte Zucker sind dargestellt worden[1], die vorläufig bis zu $6 \cdot 10^7$ Zerfälle/min. mg aufweisen. Man kann dann mit Hilfe des Gas-*Geiger*-Zählrohres[2] noch bis zu 10^{-10} g solcher Zucker oder entsprechende Mengen ihrer Umwandlungsprodukte bestimmen. Das Verfahren zur Untersuchung des Stoffwechsels der Gewebekulturen besteht nun darin, daß den Kulturen die Zucker in Ringer- oder Tyrodelösung zugeführt werden, daß dann die einzelnen Kulturen nach einer Periode des Wachstums chemisch in Fraktionen zerlegt und die Aktivitäten dieser Fraktionen einzeln bestimmt werden. Wenn eine solche Fraktion, z. B. die der fettlöslichen Stoffe, sich als radioaktiv erweist, so kann auf Grund der gemessenen Aktivität berechnet werden, wieviel

[1] *L. Sverak, H. Bilek* und *E. Broda*, Mh. Chem., im Druck.
[2] *O. Feldstein* und *E. Broda*, Nature (London) **168**, 599 (1951).

Zucker die Kultur in Lipoide umgewandelt hat. Die Aufteilung de Kultur in Fraktionen ist trotz ihrer geringen Masse möglich, da ih nach Beendigung des Wachstums inaktive Trägerstoffe (in unserer Beispiel: Fette) in beliebiger Menge zugefügt werden können und di Abscheidung der aktiven Stoffe dann gemeinsam mit dem inaktive Träger erfolgt. Das Mitreißen aktiver Begleitstoffe wird durch Zusat entsprechender „Zurückhalteträger" vermieden.

Das Verfahren mit Hilfe der markierten Atome weist noch — wi alle derartigen Verfahren — den Sondervorteil auf, daß nicht nur di Zusammensetzung der Stoffwechselprodukte, sondern auch die Kinetik des Stoffwechsels einwandfrei erforscht werden kann.

Unsere Untersuchungen wurden an Deckglaskulturen aus der Mesenchym 8 bis 10 Tage alter Hühnerembryonen durchgeführt. Nach mehreren Passagen wurde bei der Neueinbettung dem Nährbode 1 Tropfen der jeweiligen Versuchslösung zugesetzt (Dreitropfenkultur 1 Tr. Blutplasma + 1 Tr. Embryonalextrakt + 1 Tr. Versuchslösung) Gut wachsende Kulturen erreichen nach 48 bis 72 Stdn. einen Durch messer von 2 bis 3 mm bei einer zentralen Dicke von 0,1 bis 0,2 mm Sie flachen sich vom zentralen Teil, dem sogenannten Mutterstück nach außen nach Art eines ganz flachen Kegels ab. Ihre Masse ist dahe von der Größenordnung von 10^{-4} g. Die exakte Gewichtsbestimmun ist jedoch wegen des den Zellen anhaftenden Kulturmediums nicht möglich

Zunächst soll nun über den Nachweis berichtet werden, daß über haupt Zucker durch die Kultur aufgenommen und in chemisch ver änderter Form festgehalten werden. In einer Versuchsreihe („Haupt versuch") wurde Tyrodelösung mit 0,1% „Zucker" verwendet. (Diese „Zucker" war im Gegensatz zu später verwendetem Material noch nich papierchromatographisch gereinigt worden; er enthielt neben Glukos und Fruktose gewisse nichtionisierte Begleitstoffe.) Die spezifisch Aktivität (sp. A.) des „Zuckers" betrug $12 \cdot 10^6$ Zerfälle/min. mg. Nac 2 Tagen Wachstum bei 38,5° wurden die Kulturen so lange gründlic abwechselnd mit Wasser und mit 0,1% Glukoselösung abgespült, b die Waschwässer inaktiv waren. Dann wurden die Kulturen mit geringe Teilen anhaftenden Nährbodens verbrannt und die Aktivität des e haltenen CO_2 bestimmt. Sie betrug in 5 Versuchen 233, 284, 236, 15 172 (Mittel: 217) Stöße/Min. Die Gesamtaktivitäten der von den Kulture aufgenommenen und gespeicherten Stoffe müssen bedeutend größ gewesen sein, da alle löslichen Umwandlungsprodukte während de Waschens verlorengehen mußten.

Um uns gegen die Möglichkeit zu sichern, daß Radiozucker vo Gewebe rein „physikalisch" — beispielsweise durch Adsorption a Zellwänden — festgehalten werden und dann eine Aktivität des Gewe vortäuschen könnten, wurden mit der gleichen Tyrodelösung Kontro

Versuche angesetzt, in denen der Tropfen erst zu Ende der Wachstumsperiode auf die Kultur gesetzt, ihr also keine Zeit zur chemischen Assimilation gegeben wurde. Die Aktivitäten ergaben sich zu nur 30, 10, 9, 1, 0 (Mittel: 12) Stößen/Min. Schließlich sollte die Möglichkeit ausgeschaltet werden, daß auch ein „physikalisches" Festhalten erst nach einer gewissen Versuchszeit wirksam werden könnte. Dazu wurde in einem weiteren Versuch die eine Hälfte der Kulturen nur einen Tag mit aktivem Zucker (papierchromatographisch gereinigte Glukose; sp. A. $63 \cdot 10^6$) wachsen gelassen, die andere Hälfte aber — nach ebenfalls eintägigem Wachstum — kurz abgespült und dann weitere zwei Tage mit inaktiver Tyrodelösung (mit 0,1% Glukose) weiterwachsen gelassen. Man darf annehmen, daß unter diesen Umständen beide Versuchsreihen genug Zeit für „physikalische" Aufnahme, die Kontrollkulturen aber auch genug Zeit für den vollkommenen Ersatz des „physikalisch" aufgenommenen aktiven Zuckers durch inaktiven Zucker hatten. Die Ergebnisse waren: 75, 47 (Mittel: 61); Kontrollen 48, 49, 26 (Mittel: 41). Es liegt also kein Unterschied vor, der auch nur annähernd mit jenem im Hauptversuch zu vergleichen wäre. Man darf schließen, daß die „physikalische" Aufnahme unter unseren Bedingungen höchstens eine unwesentliche Rolle spielt; daß die Kontrollversuche überhaupt eine geringere Aktivität zeigten, ist nicht verwunderlich, da ja eine gewisse Menge des vorher chemisch assimilierten Radiokohlenstoffes durch Atmung u. dgl. während der letzten zwei Tage verlorengehen muß. Das Gesamtergebnis ist also, daß die chemische Aufnahme des Radiozuckers durch die Gewebekulturen eindeutig nachgewiesen worden ist.

Es mußte noch geprüft werden, ob Nährboden allein Zucker chemisch assimilieren kann. Die mit je einem Tropfen Ringerlösung (mit 0,1% Glukose der sp. A. $28 \cdot 10^6$) versetzten Nährböden wurden einen Tag bebrütet und dann ebenso wie die Kulturen aufgearbeitet. Die bei diesen Versuchen eingesetzten Stücke Nährboden waren bedeutend größer als die sonst den Kulturen anhaftenden Stücke. Die Aktivitäten waren: 19, 4 (Mittel: 7). Es folgt, daß Nährboden allein im Gegensatz zur lebenden Kultur keine Zucker chemisch aufnehmen und daher auch keine Aufnahme durch die Kultur vortäuschen kann.

Man kann nun die Zuckermenge abschätzen, die während eines Tages in unlöslicher Form chemisch in das Gewebe eingebaut wird. Dem mittleren Meßwert von 41 (siehe oben) entspricht bei 75%iger Ausbeute des Zählrohres eine Zerfallszahl von 55 und — unter Berücksichtigung der sp. A. $63 \cdot 10^6$ — ein Zuckergewicht von $8{,}3 \cdot 10^{-10}$ g, also rund ein Milliardstel Gramm. Das Gewicht des derart aufgenommenen Zuckers beträgt daher größenordnungsmäßig 10^{-3}% des Gewichtes der Kultur selbst und 10^{-2}% des Gewichtes des dargebotenen Zuckers (10^{-5} g). Dieser Wert stellt aber nur einen Mindestwert des Stoffwechsels einzel-

ner Gewebskulturen dar, weil einerseits das zweitägige Weiterwachstum nach der Entfernung der aktiven Lösung zu einer Aktivitätsabnahme führen mußte, und weil andererseits — was zweifellos viel mehr aus macht — die löslichen Zellbestandteile ausgewaschen worden waren.

Durch einfache Rechnung[3] läßt sich zeigen, daß die Strahlungsdosis der Gewebe < 1 Röntgen/Tag war, eine Schädigung also nicht zu fürchten ist.

In den folgenden Versuchen soll nun die Aktivität der einzelnen chemischen Fraktionen untersucht werden.

Wir danken Herrn Prof. Dr. *L. Ebert*, Prof. Dr. *V. Patzelt* und Prof. Dr. *E. Schmid* für ihr förderndes Interesse, den Österreichischen Stickstoffwerken A. G., Linz, sowie der Österreichischen Gesellschaft zur Erforschung und Bekämpfung der Krebskrankheit für finanzielle Unterstützung (im letzteren Falle aus den Mitteln der *Sonnleithner*-Stiftung der Österreichischen Akademie der Wissenschaften), unserem Kollegen Herrn *G. Rohringer* für den Bau des erforderlichen Hochspannungszählgerätes und unseren Kollegen Herrn Dr. *T. Schönfeld* und *H. Schönfellinger* für wertvolle Diskussion.

Über zwei Isomere der 3,7,12-Triketocholansäure (Dehydrocholsäure) mit verschiedener biologischer Aktivität

(Kurze Mitteilung.)

Von

A. Lindner und W. Schneider,

Pharmakologisches Institut der Universität Wien,

und

G. Friedrich, E. Kerschbaum und F. Wessely,

II. Chemisches Laboratorium der Universität Wien und wissenschaftliches Laboratorium der Fa. „Sanabo", Wien.

(Eingelangt am 10. Juli 1952. Vorzulegen in der Sitzung am 16. Okt. 1952.)

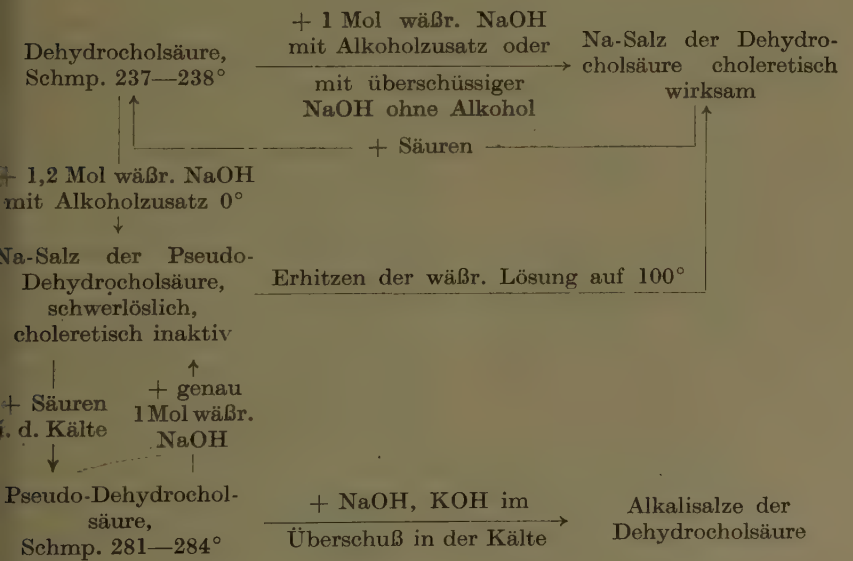
Anläßlich der Prüfung neuer synthetischer Verbindungen mit vermuteter choleretischer Wirkung am pharmakologischen Institut ist uns (*A. L.* und *W. Sch.*) aufgefallen, daß zwei aus verschiedenen Quellen stammende, als chemisch rein bezeichnete Na-Salze der Dehydrocholsäure, die wir als Vergleichssubstanzen verwenden wollten, keine Wirkung auf die Gallenproduktion zeigten. Die choleretische Wirkung wurde an Ratten mit kanüliertem Ductus choledochus in Urethannarkose durch

[3] Siehe z. B. *E. Broda*, Österr. Chemiker-Ztg. **52**, 95 (1951).

Gewichtsbestimmungen der in 10 Min. produzierten Gallenmengen untersucht. Ein Ampullenpräparat von dehydrocholsaurem Natrium zeigte hingegen an Versuchstieren, bei denen frisch bereitete Lösungen obiger Salze völlig unwirksam waren, bei gleicher Dosierung einen mächtigen choleretischen Effekt.

Es lag nun der Gedanke nahe, daß die choleretische Wirkung des Ampullenpräparates erst beim Erhitzen im Verlauf des Sterilisierungsverfahrens zustande kommen könnte. Es zeigte sich tatsächlich, daß eine 1%ige Lösung von primär choleretisch inaktivem Na-Salz der Dehydrocholsäure nach 5 Min. langem Erhitzen im Wasserbad zirka 30%, nach 10 Min. zirka 60% und nach 15 Min. fast 100% der maximal erreichbaren choleretischen Aktivität zeigte. Bei einem länger dauernden Verbleiben der Lösungen im Wasserbad nimmt die fördernde Wirkung auf die Gallenproduktion nicht mehr nennenswert zu. Außerdem fiel uns auf, daß der relativ schwach bittere Geschmack inaktiver Lösungen nach der Wärmeeinwirkung erheblich an Intensität zunimmt. Die Hitzeaktivierung primär inaktiver Lösungen konnte in mehr als 20 Versuchen bestätigt werden.

Tabelle 1.


Dehydrocholsäure, Schmp. 237—238°
+ 1 Mol wäßr. NaOH mit Alkoholzusatz oder mit überschüssiger NaOH ohne Alkohol
Na-Salz der Dehydrocholsäure choleretisch wirksam
+ Säuren
+ 1,2 Mol wäßr. NaOH mit Alkoholzusatz 0°
Na-Salz der Pseudo-Dehydrocholsäure, schwerlöslich, choleretisch inaktiv
Erhitzen der wäßr. Lösung auf 100°
+ Säuren i. d. Kälte
+ genau 1 Mol wäßr. NaOH
Pseudo-Dehydrocholsäure, Schmp. 281—284°
+ NaOH, KOH im Überschuß in der Kälte
Alkalisalze der Dehydrocholsäure

Im Laufe von Versuchen, die sich mit der Frage nach den chemischen Unterschieden, die diesem verschiedenen physiologischen Verhalten zugrunde liegen, befaßten, wurde am II. Chem. Universitätslaboratorium und im wissenschaftlichen Laboratorium der Fa. „Sanabo", Wien (*G. F.*, *E. K.* und *F. W.*), folgendes festgestellt:

Tabelle 2.

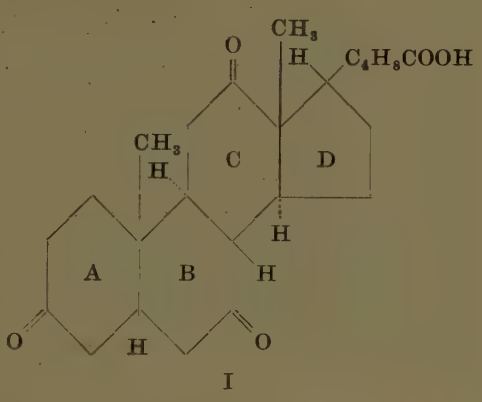
Substanz	Schmp. (Kofler)	$[\alpha]_D^{20}$	Analytische Werte
Dehydrocholsäure $C_{24}H_{34}O_5$	237—8° (Zers.)	+ 29,6 in Eisessig	Ber. C 71,61, H 8,51, Äquiv.-Gew. 402,5
			Gef. C 71,34, H 8,45, Äquiv.-Gew. 399,3
Na-Salz der Dehydrocholsäure		+ 24,9 in Wasser	
Pseudo-Dehydrocholsäure $C_{24}H_{34}O_5$	281—4° (Zers.)	+ 53,1 in Eisessig	Ber. C 71,61, H 8,51, Äquiv.-Gew. 402,5
			Gef. C 71,49, H 8,51, Äquiv.-Gew. 400,1
Na-Salz der Pseudo-Dehydrocholsäure		+ 42,0 in Wasser	
Dehydrocholsäuremethylester $C_{25}H_{36}O_5$	238—242° (Zers.)	+ 20,2 in $CHCl_3$	Ber. OCH_3 7,45, aktiver Wasserstoff 0
			Gef. OCH_3 7,66
Pseudo-Dehydrocholsäuremethylester $C_{25}H_{36}O_5$	246—248° (Zers.)	+ 7,45 in $CHCl_3$	Ber. OCH_3 7,45, aktiver Wasserstoff 0
			Gef. OCH_3 7,62

Die Dehydrocholsäure vom Schmp. 237° (I) gibt, mit der berechneten oder überschüssigen Menge *wäßriger* NaOH in der Kälte oder Hitze versetzt, ein choleretisch aktives Na-Salz. Wenn man aber Dehydrocholsäure in *alkoholischer* Suspension mit etwas überschüssiger wäßriger NaOH (1,2 Mol) versetzt, so scheidet sich ein in der Alkohol-Wasser-Mischung schwer lösliches Na-Salz ab, das auch in Wasser etwas schwerer löslich ist als das oben erwähnte Na-Salz der Dehydrocholsäure. Es zeigt in wäßriger Lösung keine choleretische Wirkung. Erhitzt man die wäßrige Lösung dieses inaktiven Na-Salzes auf 100°, so ändert sich parallel mit dem oben angeführten Wiederauftreten der choleretischen Wirkung das Drehungsvermögen. Beim Ansäuern dieser physiologisch aktiven Lösung vom $[\alpha]_D = +24{,}9°$ erhält man wieder die Dehydrocholsäure vom Schmp. 237°. Säuert man dagegen die nicht erhitzte Lösung des schwerer löslichen Na-Salzes an, so erhält man eine Verbindung vom Schmp. 281 bis 284° und der Zusammensetzung der Dehydrocholsäure, die sich auch im UV-Spektrum von ihr nicht unterscheidet. Wir haben dieser Verbindung den Namen „Pseudo-Dehydrocholsäure" gegeben. Sie ist in den üblichen Lösungsmitteln viel schwerer löslich als die Dehydrocholsäure. Wie schon erwähnt, ist sie unbeständiger als diese und geht namentlich in alkalischer Lösung leicht in die Dehydrocholsäure vom Schmp. 237° über.

Die geschilderten Umsetzungen sind in der Übersichtstabelle 1 zu-

ammengestellt. Die physikalischen Daten der beiden Säuren, ihrer Na-Salze und der aus ihnen mit CH_2N_2 gewonnenen Methylester zeigt ie Tabelle 2. Die beiden Methylester zeigen eine geringe, aber deutliche Depression der Schmelzpunkte.

Wir vermuten, daß es sich ier um eine Stereoisomerie andelt. Für die Dehydrochol-äure wird trans-Verknüpfung er Ringe B und C angenom-nen[1] und es erscheint mög-ch, daß über eine Enoli-erung der Ketogruppe an C_7 der Pseudo-Dehydrochol-äure eine Verbindung ent-eht, in der die genannten inge cis-ständig verknüpft nd. Diese Vermutung wird on uns durch weitere physi-alische und chemische Untersuchungen überprüft werden. Für unsere nschauung spricht die Tatsache, daß es uns nicht gelungen ist, die 3,12-iketocholansäure bei entsprechender Behandlung mit Natronlauge und lkohol in eine isomere Säure umzuwandeln; bei dieser Verbindung fehlt die etogruppe an C_7. Daß eine cis-trans-Umlagerung von Ketocholansäuren öglich ist, folgt aus den Versuchen von *Windaus* an der 3,6-Diketo-olansäure[2] und von *Wieland* an der 3-Oxy-6-ketocholansäure[3]. Es ist en beiden Forschern gelungen, von den von ihnen aus Naturprodukten ewonnenen, der Koprostanreihe angehörenden Verbindungen (cis-Ver-nüpfung der Ringe A und B) durch Alkalibehandlung zu den entsprechen-en Verbindungen der Cholestanreihe (trans-Verknüpfung der Ringe A nd B) zu kommen. Die nähere Untersuchung der von uns beobachteten omerie erscheint von Interesse, weil unseres Wissens bisher keine erbindung der Steroidreihe bekannt ist, in der die Ringe B und C s-ständig verknüpft sind[4].



I

[1] *H. Wieland*, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **186**, 232 (1930).
[2] *A. Windaus* und *A. Bohne*, Liebigs Ann. Chem. **433**, 280 (1923). — *Windaus*, ibid. **447**, 234 (1926).
[3] *H. Wieland* und *E. Dane*, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **212**, 42 (1932).
[4] *A. Heusner*, Angew. Chem. **63**, 59 (1951).

Studien auf dem Gebiet der Harnstoff-Formaldehyd-Kondensation.

VI., kurze Mitteilung: Zur Kenntnis der Urone.

Von

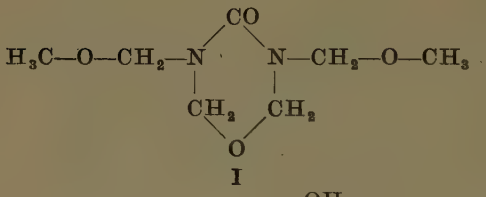
G. Zigeuner und K. Voglar.

Mikroanalysen: **E. Wiesenberger und M. Sobotka.**

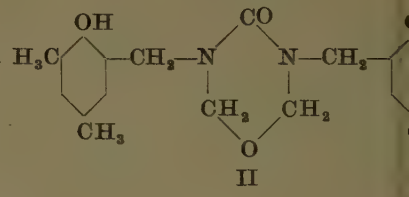
Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 12. Juli 1952. Vorzulegen in der Sitzung am 16. Okt. 1952.

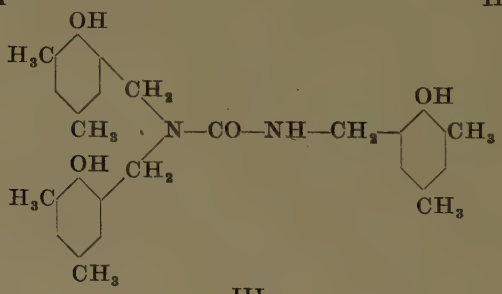
In Fortführung unserer Arbeiten über die Einwirkung von 2,4 Dimethylphenol auf Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukt haben wir den von *H. Kadowaki*[1] dargestellten Dimethylolurondimethyl äther der Spaltung mit 2,4-Xylenol unterworfen und hierbei festgestellt daß sich neben dem N,N'-Bis-(2-oxy-3,5-dimethylbenzyl)-uron (II) in konstanten Mengen das Trisoxybenzylcarbamid III[2] bildet. Nach diese



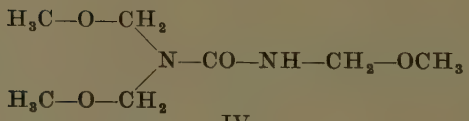
I



II



III



IV

Ergebnissen handelt es sich in dem von *Kadowaki* dargestellten Dimethylo urondimethyläther um ein Gemisch des Dimethylolurondimethyläthers mit Trimethylolharnstofftrimethyläther IV.

[1] *H. Kadowaki*, Bull. chem. Soc. Japan **11**, 248 (1936).

[2] *G. Zigeuner, W. Knierzinger* und *K. Voglar*, Mh. Chem. **82**, 847 (1951

Experimenteller Teil.

2 g Uron (nach *Kadowaki* dargestellt), 7 ccm 2,4-Xylenol und 20 ccm Ameisensäure wurden 3 Stdn. auf 50° erwärmt, wobei sich das Oxybenzyluron II kristallin abschied. Hierauf wurde mit Wasserdampf destilliert und durch Behandeln mit Alkohol das Bisoxybenzyluron II vom Trisoxybenzylcarbamid III getrennt.

$C_{21}H_{26}O_4N_2$. Ber. C 68,1, H 7,06, N 7,58, Molgew. 370.
Gef. C 68,16, H 6,98, N 7,7, Molgew. 368.

Durch Einwirkung von 2,4-Dimethylphenol auf das Oxybenzyluron II werden 2 Mole 2,2′-Dioxy-3,5,3′,5′-tetramethyldiphenylmethan und 1 Mol N,N′-Bis-(2-oxy-3,5-dimethylbenzyl)-carbamid erhalten.

Durch Einwirkung von Formaldehyd auf die ameisensaure Lösung des Urons (nach *Kadowaki* dargestellt) und nachträgliche Spaltung mit 2,4-Xylenol läßt sich die Ausbeute an Oxybenzyluron II beträchtlich steigern. Das letztere entsteht auch durch Einwirkung von Formaldehyd auf die ameisensaure Lösung des N,N′-Bis-(2-oxy-3,5-dimethylbenzyl)-carbamids.

Studien auf dem Gebiet der Harnstoff-Formaldehyd-Kondensation.

VII., kurze Mitteilung: Über die Spaltung von Carbamidomethylätherbrücken durch Alkohole.

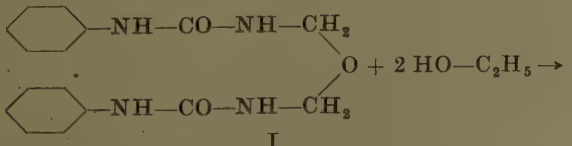
Von

G. Zigeuner.

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

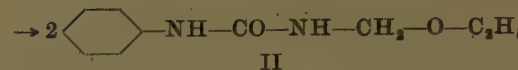
(Eingelangt am 12. Juli 1952. Vorzulegen in der Sitzung am 16. Okt. 1952.)

Nach *G. Zigeuner* und Mitarbeiter[1] entstehen bei Einwirkung von Alkali auf Methylolharnstoffe Biscarbamidomethyläther. Wie neuere Untersuchungen ergaben, werden diese durch Einwirkung von Alkohol im sauren Medium bereits in der Kälte glatt in 2 Mole der entsprechenden Alkyläther der Methylolharnstoffe gespalten. So ergibt die Einwirkung von Äthanol auf den Bisphenylcarbamidomethyläther I 2 Mole Methylolphenylharnstoffäthyläther II. Diese Spaltung der Biscarbamidomethyläther durch Alkohole kann als eindeutiger experimenteller Beweis der Struktur der ersteren angesehen werden, da —CH_2—N-Bindungen in Carbamidformaldehydkondensaten unter den gleichen Bedingungen durch Alkohole nicht angegriffen werden.



I

[1] *G. Zigeuner, W. Knierzinger* und *K. Voglar*, Mh. Chem. 82, 847 (1951).



II

Experimenteller Teil.

0,6 g Äther I wurden mit einer Lösung von 50 ccm absol. Äthylalkohol und 0,3 ccm Salzsäure 10 Min. bei 25° geschüttelt, wobei der Äther I in Lösung ging. Nach Neutralisieren mit Natriumbikarbonat wurde im Vak. abgedunstet und der Äthyläther II in einer Ausbeute von 90% erhalten. Schmp. 113°.

$C_{10}H_{14}O_2N_2$. Ber. N 14,42. Gef. N 14,62.

Analog wie der Phenylcarbamidomethyläther I verhalten sich, wie unsere Untersuchungen ergaben und noch genauer mitgeteilt werden soll, verschiedene andere Biscarbamidomethyläther.

Synthese höherkondensierter Ringsysteme durch intermolekulare Dehydrierung verschiedener Moleküle unter Verknüpfung und Ringschluß.

VII., kurze Mitteilung[1]: Über die Bildung eines Kohlenwasserstoffes der Pyrenreihe aus Picen und Benzol mit Aluminiumchlorid.

Von

A. Zinke, R. Ott und O. Schuster.

Mikroanalysen: **M. Sobotka und R. Kretz.**

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 16. Juli 1952. Vorzulegen in der Sitzung am 16. Okt. 1952.)

Synthesen kondensierter Ringsysteme der im Titel genannten Art durch intermolekulare Dehydrierung gleichartiger Moleküle mit Aluminiumchlorid sind schon längere Zeit bekannt[2], wie z. B. die Bildung des Perylens[3] aus Naphthalin oder die des 2,3-8,9-Dibenzperylens[4] aus Phenanthren.

Verknüpfungen verschiedener Moleküle unter Ausbildung höherkondensierter Ringsysteme sind hingegen erst von *A. Zinke* und seinen Mitarbeitern beschrieben worden. So konnte gezeigt werden, daß Chrysen und Benzol bzw. Toluol durch Dehydrierung mit Aluminiumchlorid

[1] I. bis VI. Mittlg.: *A. Zinke* und Mitarbeiter, Mh. Chem. **81**, 783 (1950); **82**, 348, 359, 384, 387, 480, 946 (1951).

[2] *Kränzlein*, Aluminiumchlorid in der organischen Chemie, 3. Aufl., S. 156, 158. Berlin: Verlag Chemie. 1939.

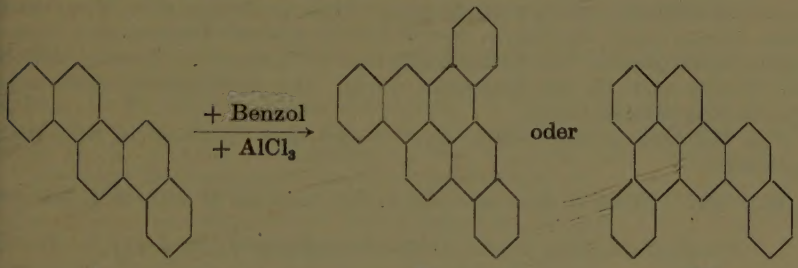
[3] *R. Scholl, Chr. Seer* und *R. Weitzenböck*, Mh. Chem. **43**, 2202 (1910).

[4] *E. Clar*, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 846 (1932). — *A. Zinke* und *E. Ziegler*, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 115 (1941); **75**, 148 (1942, mit *H. Gottschall*); Mh. Chem. **80**, 201 (1949); mit *K. Holzer*, Mh. Chem. **82**, 645 (1951); **83**, 180 (1952).

zu 1,2-4,5-Dibenzpyren[5] bzw. seinem Methylderivat[6] verknüpft werden. Auf gleiche Art entsteht aus Perylen und Benzol, wie neuere Versuche zeigen, auch ohne Zusatz von Brom das von *J. v. Braun* und *G. Manz* beschriebene Periflanthen[7].

Die mit Chrysen erzielten Ergebnisse veranlaßten uns zu analogen Versuchen mit Picen (I). Ihre Durchführung wurde uns durch das Entgegenkommen der Gesellschaft für Teerverwertung, Duisburg-Meiderich, und der Rütgerswerke A. G. ermöglicht, die den Ausgangskohlenwasserstoff zur Verfügung stellten, wofür wir herzlichen Dank sagen.

Wie Chrysen reagiert auch Picen mit Benzol bei Einwirkung von Aluminiumchlorid in siedendem Benzol unter intermolekularer Dehydrierung und Verknüpfung zu einem Pyrenkohlenwasserstoff $C_{28}H_{16}$, für den entweder die Formel II (1,2-4,5-8,9-Tribenzpyren) oder III (1,2-Benz-4,5-(1′,2′)-naphth-pyren) in Frage kommt.



I II III

Der blaßgelbe, bei 331 bis 332° schmelzende Kohlenwasserstoff wird durch Oxydation mit Natriumbichromat in Eisessig in ein in rotvioletten Nadeln kristallisierendes Chinon $C_{28}H_{14}O_2$ (Schmp. 322 bis 323°) verwandelt. Es dürfte ein o-Chinon sein, denn es gibt mit Alkohol und Lauge eine wenn auch schwache Farbreaktion. Seine Küpe ist orangefarben, Baumwolle zieht mit der gleichen Farbe auf, beim Verhängen an der Luft erhält man eine veilchenfarbige Ausfärbung.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Experimenteller Teil.

Periflanthen aus Perylen und Benzol.

0,5 g feingepulvertes Perylen in 10 ccm Benzol wurden mit 0,8 g Aluminiumchlorid versetzt und das Gemisch nach halbstündigem Rühren bei Zimmertemp. 1 Std. auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Die Auf-

[5] *A. Zinke, W. Zimmer* und *R. Ott*, Mh. Chem. **81**, 783 (1950); **82**, 348, 387 (1951). — *W. Berndt* und *E. Schauenstein*, Mh. Chem. **82**, 480 (1951).

[6] *A. Zinke, R. Ott* und *L. Pack*, Mh. Chem. **82**, 359 (1951).

[7] *J. v. Braun* und *G. Manz*, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1603 (1937). — *E. Clar*, Ber. dtsch. chem. Ges. **81**, 52 (1948). — *A. Zinke, L. Pack* und *R. Ott*, Mh. Chem. **82**, 384 (1951).

arbeitung erfolgte wie früher[7] angegeben. Die erhaltenen, leuchtend kupferroten Plättchen erwiesen sich durch Schmp. (516° unkorr.)[8], Mischschmp. und ihre Eigenschaften identisch mit Periflanthen.

Pyren-Kohlenwasserstoff II oder III.

2 g feingepulvertes Picen wurden in 40 ccm Benzol suspendiert und im Laufe von 4 Stdn. bei einer Badtemp. von 70° 4 g gepulvertes Aluminiumchlorid unter ständigem Rühren zugesetzt, die tiefblaue Reaktionsmasse mit Eiswasser zersetzt, das überschüssige Benzol mit Wasserdampf abgetrieben und der gelbe Rückstand mehrmals mit verd. Salzsäure ausgekocht. Zur Reinigung sublimiert man das getrocknete Reaktionsprodukt fraktioniert im Vak. der Wasserstrahlpumpe im CO_2-Strom, wobei bis etwa 230° unverändertes Picen, zwischen 230 und 320° der neue Kohlenwasserstoff (0,8 g) und schließlich über 320° gelbrote Nebenprodukte übergehen.

Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Toluol erhält man den neuen Pyren-Kohlenwasserstoff in blaßgelben Nadeln mit dem Schmp. 331 bis 332°. Im UV-Licht der Analysenquarzlampe fluoreszieren sie erbsengrün. In konz. Schwefelsäure ist der Kohlenwasserstoff grün mit roter Fluoreszenz wenig löslich, beim Erwärmen löst er sich rot ohne Fluoreszenz. Benzol, Toluol, Xylol lösen in der Kälte wenig, in der Wärme gut, Eisessig, Alkohol und Aceton auch in der Siedehitze wenig. Die Lösungen in organischen Mitteln sind schwach gelb.

Das Molekulargewicht wurde nach *Fromm* und *Friedrich*[9] in Naphthalin bestimmt.

$C_{28}H_{16}$. Ber. C 95,42, H 4,58, MG. 352,4. Gef. C 95,48, H 4,72, MG. 366, 388.

Oxydation des Pyren-Kohlenwasserstoffes II oder III.

Eine Suspension von 0,15 g Kohlenwasserstoff in 5 ccm Eisessig hält man nach Zusatz einer Lösung von 0,6 g Natriumbichromat in 5 ccm Eisessig $^1/_2$ Std. im Sieden. Die Lösung färbt sich kirschrot. Das mit Eisessig, verd. Schwefelsäure und heißem Wasser gewaschene, kristallisierte Oxydationsprodukt wurde zunächst durch Umküpen gereinigt, dann seine Lösung in Nitrobenzol durch eine Aluminiumoxydsäule geschickt, mit Nitrobenzol nachgewaschen und das Filtrat heiß mit Eisessig versetzt. Man erhält so das Chinon in feinen, langen, rotvioletten Nadeln, die nach mehrmaligem abwechselndem Umkristallisieren aus Nitrobenzol und Xylol bei 322 bis 323° schmelzen.

Konz. Schwefelsäure löst in der Kälte olivgrün, beim Erwärmen grün. Die Küpe ist orangefarben, beim Schütteln mit Luft scheidet sich das Chinon in rotvioletten Flocken aus. In Nitrobenzol ist es kalt ziemlich, heiß leicht, in Xylol kalt wenig, heiß gut, in den tiefersiedenden organischen Lösungsmitteln kaum mit kirschroter Farbe löslich. Die rote Lösung in siedendem Alkohol zeigt auf Zusatz eines Tropfens verd. Natronlauge Verblassung und schwach bläuliche Verfärbung.

$C_{28}H_{14}O_2$ (382,4). Ber. C 87,94, H 3,70. Gef. C 88,17, H 4,01.

[8] *A. Zinke* und *R. Ott*, Mh. Chem. **82**, 723 (1951), Fußnote 8.

[9] Z. angew. Chem. **39**, 824 (1926).

Herausgeber: Akademie der Wissenschaften, Wien I, Dr.-Ignaz-Seipel-Platz 2. — Verlag: Springer Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. F. Galinovsky, Wien IX, Währingerstraße 38. — Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien IX, Lustkandlgasse 52.

Fortsetzung von der II. Umschlagseite

Seite

Schwarz, R. und **K. Capek.** Eine neue Synthese der Homoisovanillinsäure und des Isovanillins 883

Wogrinz, A. und **C. Stefas.** Die Äquivalentleitfähigkeiten der Anionen $[Au(CN)_4]^-$ und $[Au(CN)_2]^-$ im Temperaturbereiche 10 bis 30° C .. 894

Wessely, F., J. Kotlan und **F. Sinwel.** Über die Einwirkung von Bleitetraacetat auf Phenole III 902

Eiter, K. und **E. Mrazek.** Über das β-(4-Chinolyl)-äthylamin und seine Derivate 915

Eiter, K. und **E. Mrazek.** Über das angebliche β-(2-Chinolyl)-äthylamin von R. Hupe und A. Schrammer 926

Abel, E. Über den mutmaßlichen Mechanismus der Oxydation nitroser Gase in wäßrigem System durch Sauerstoff 933

Hayek, E., A. Engelbrecht und **F. Wagner.** Derivate des Pyrosulfamids 939

Kunz, Josef. Über die Bildung und Zerstörung von Kohlendioxyd-Anlagerungen und -Speicherungen in der Atmosphäre 946

Stoll, W., E. Waldmann, V. Prey und **H. Berbalk.** Zur Kenntnis des alkalischen Zuckerabbaues. III. Mitt. 988

Kleinert, Th. Beitrag zur Bildung von p-Cymol beim Sulfitkochprozeß der Koniferenhölzer 1009

Schenk, P. W. Bemerkung zu der Arbeit von E. Hayek, Th. Rehner und A. Frank: Halogenide des zwei- und dreiwertigen Thoriums .. 1011

Zirm, K. L. und **E. Schauenstein.** Neue Beiträge zur Chemie und Physiologie der konjugiert-ungesättigten Fettsäuren 1014

Kratzl, K. und **H. Silbernagel.** Über das Verhalten von Fichtenholz und Lignin bei thermischer Behandlung mit Wasser 1022

Kratzl, K. und **M. Nelböck-Hochstetter.** Die Synthese sulfonsäureanaloger Vanillinsäure- und Isovanillinsäurederivate 1038

Kratzl, K. und **G. Billek.** Die Synthese des d,l-Coclaurins 1045

Galinovsky, F. und **O. Vogl.** Über die Alkaloide der Granatapfelbaumrinde 1055

Grasenick, F., A. Propst und **M. Ratzenhofer.** Elektronenmikroskopische Untersuchung krankhafter Verkalkungsherde im menschlichen Gewebe 1062

Grasenick, F. und **R. Haefer.** Zur elektronenmikroskopischen Untersuchung von Oberflächen mit Hilfe von Kohlehüllen 1069

Riedl, K. und **L. Neugebauer.** Über die papierchromatographische Trennung von Cumarinen 1083

Engelbrecht, A. und **H. Atzwanger.** Das Fluorid der Perchlorsäure—Perchlorylfluorid. (Kurze Mitt.) 1087

Kerschbaum, E. und **K. Benedikt.** Spaltung von racemischem N-Isopropyl-nor-adrenalin. (Kurze Mitt.) 1090

Suschny, O., E. Broda, L. Sverak, H. Bilek und **O. Feldstein.** Methode zur Untersuchung des Stoffwechsels einzelner Gewebekulturen. (Kurze Mitt.) 1091

Lindner, A., W. Schneider, G. Friedrich, E. Kerschbaum und **F. Wessely.** Über zwei Isomere der 3,7,12-Triketocholansäure (Dehydrocholsäure) mit verschiedener biologischer Aktivität. (Kurze Mitt.) 1094

Zigeuner, G. und **K. Voglar.** Studien auf dem Gebiet der Harnstoff-Formaldehyd-Kondensation. VI., kurze Mitt. 1098

Zigeuner, G. Studien auf dem Gebiet der Harnstoff-Formaldehyd-Kondensation. VII., kurze Mitt 1099

Zinke, A., R. Ott und **O. Schuster.** Synthese höherkondensierter Ringsysteme durch intermolekulare Dehydrierung verschiedener Moleküle unter Verknüpfung und Ringschluß. VII., kurze Mitt. 1100

NOV 7 1952

FILED IN STACKS

Acta Chemica Scandinavica

Herausgegeben von den chemischen Gesellschaften in Dänemark, Finnland, Norwegen und Schweden

Hauptredakteur:

Professor **Karl Myrbäck**, Biokemiska Institutet, Stockholm 6, Schweden

Sekretär:

Fil. lic. **Håkan Winberg**, R 551, Södertälje, Schweden

Redaktionsausschüsse:

Dänemark: **J. A. Christiansen** (Pres.), **N. Bjerrum**, **S. K. Hagen**, **K. A. Jensen**, **A. Langseth**, **K. Linderstrøm-Lang**, **K. J. Pedersen**. — Finnland: **A. I. Virtanen** (Pres.), **K. Buch**, **P. Ekwall**, **S. Kilpi**, **N. J. Toivonen**. **E. Tommila**. — Norwegen: **O. Hassel** (Pres.), **A. Føiling**, **M. G. Raeder**, **N. A. Sørensen**. — Schweden: **K. Myrbäck** (Pres.), **H. Erdtman**, **J. A. Hedvall**, **G. Hägg**, **E. Larsson**, **H. Theorell**, **A. Tiselius**, **A. Ölander**.

Band 1 (1947) 973 Seiten, **Band 2** (1948) 961 Seiten,
Band 3 (1949) 1479 Seiten, **Band 4** (1950) 1634 Seiten.

Bezugspreis pro Jahr $ 8.50 zuzüglich Postgebühren

Von den bisher erschienenen Bänden ist nur eine geringe Restauflage erhältlich. Bestellungen können durch jede Buchhandlung oder bei Einar Munksgaard, Nörregade 6, Kopenhagen, Dänemark, erfolgen.

SPRINGER-VERLAG IN WIEN I

Mikrochemie

vereinigt mit

Mikrochimica Acta

Unter Mitwirkung hervorragender in- und ausländischer Fachleute

herausgegeben von

A. A. Benedetti-Pichler, New York; **G. Blix**, Uppsala; **C. Duval**, Paris; **F. Feigl**, Rio de Janeiro; **J. Heyrovský**, Praha; **P. L. Kirk**, Berkeley; **H. Lieb**, Graz; **F. Schneider**, New York; **R. Strebinger**, Wien; **C. L. Wilson**, Belfast; **M. K. Zacherl**, Wien

Schriftleitung: **M. K. Zacherl**, Wien

Soeben erschien:

Band XXXIX, Drittes Heft

(Abgeschlossen im Juni 1952)

Mit 13 Textabbildungen. 104 Seiten. S 68.—, DM 13.60, $ 3.25, sfr. 14.10

Inhalt: **Schöniger, W.** Über eine Modifikation der Mikrostickstoffbestimmung nach Dumas-Pregl. — **Kirsten, W.** und **I. Alperowicz.** Micro- and Semi-micro-determination of Halogens. — **Kirsten, W.** Dumas Determination of Nitrogen. — **Ballczo, H.** und **G. Mondl.** Halogene in Mineralwässern. — **Goldbach, H. J.** und **R. Opfer-Schaum.** Bemerkungen zu der Arbeit von W. Paulus: „Der qualitative Barbituratnachweis in der forensischen Praxis". — **Paulus, W.** Zum qualitativen Barbituratnachweis in der forensischen Praxis. — **Grunbaum, B. W.** and **P. L. Kirk.** Determination of Iodine Number of Microgram Quantities of Fat. — **Franzen, Fr., W. Hegemann** und **W. Disse.** Beiträge zur Methylimidbestimmung (Die Waschflüssigkeit als Minus- und Plusfehlerquelle der Mikro-Methylimid- [und Methoxyl-] Bestimmung). — **Kainz, G.** und **A. Resch.** Mikrovolumetrische Halogenbestimmung in organischem Material nach Peroxydaufschluß. — **Gorbach, G.** und **K. Rohner.** Eine Mikromethode zur Bestimmung von flüchtigen Phenolen in Abwässern. — **Brindle, T.** and **C. L. Wilson.** A Micro-manipulator for Chemical Analysis on the Microgram Scale. — **Flaschka, H.** Mikrotitrationen mit Äthylendiamintetraessigsäure. III. Die direkte Titration von Blei. — Erzeugnisse von Interesse für den Mikrochemiker (Vereinigte Staaten von Amerika). — Mitteilungen aus chemischen Gesellschaften. — Buchbesprechungen.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung

Printed in Austria